République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques, Informatiques et Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière
Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM)

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT 3ème CYCLE

Domaine : **Sciences de la Matière** Filière : **Physique**
Spécialité : **Physique des Matériaux**

Présentée par

BOUHLALA Aicha

Intitulée

Investigation des propriétés physiques de l'oxyde de cérium dopé par des métaux de transition via la méthode ab-initio FP-LAPW

Soutenue le : 15/02/2024 Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr A. MEDDOUR	Pr.	Univ. 8 mai 1945 Guelma	Président
Mme S. CHETTIBI	Pr.	Univ. 8 mai 1945 Guelma	Raporteur
Mr H. MERADJI	Pr.	Univ. Badji Mokhtar Annaba	Examinateur
Mme H. YAHI	Pr.	Univ. 8 mai 1945 Guelma	Examinateur
Mme M. DOGHMANE	MCA	Univ. 8 mai 1945 Guelma	Invitée

Année Universitaire : 2023/2024

Je dédie ce travail à mes très chers parents,

À ma sœur Afraa, mes frères Bilal et Abd El Rahim

À mon mari Taki Eddine

Remerciements

Ce travail de thèse est réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM), rattaché au Département des Sciences de la Matière de l'Université 8 Mai 1945 Guelma. Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude envers ma directrice de thèse Madame **Sabah CHETTIBI,** *Professeur à l'Université de Guelma, pour sa contribution exceptionnelle à ma thèse de doctorat. Son soutien inestimable, son expertise et ses conseils ont été essentiels tout au long de ce parcours académique exigeant. Je suis honorée d'avoir eu la chance de bénéficier de ses connaissances et de sa précieuse expérience. Ses conseils éclairés, votre supervision attentive et son engagement envers mon projet ont grandement contribué à son succès. Sa générosité intellectuelle, sa patience, ainsi que sa disponibilité pour répondre à mes questions et discuter de mes idées ont été une source d'inspiration constante. Sa capacité à m'orienter vers des ressources pertinentes, à me guider dans mes recherches et à m'encourager à repousser mes limites ont été d'une valeur inestimable.*

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur **Athmane MEDDOUR**, *Professeur à l'université de Guelma, d'avoir accepté la présidence du jury lors de ma soutenance de thèse. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Monsieur* **Hocine MERADJI** *Professeurs à l'Université d'Annaba pour sa contribution et son soutien dans ce processus d'évaluation.*

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame **Hakima YAHI**, *professeure à l'Université de Guelma, pour avoir généreusement accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examinatrice.*

Madame **Malika DOGHMANE**, *Maître de conférences Classe A à l'Université de Guelma, a grandement enrichi notre travail par sa présence et ses remarques judicieuses. Son expertise remarquable a été une précieuse contribution à notre projet, honorant ainsi notre équipe. Nous exprimons une profonde gratitude pour son soutien continu et son engagement sans faille.*

Je souhaite également exprimer ma chaleureuse reconnaissance envers tous les membres du Laboratoire de Physique des Matériaux. Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail. Votre soutien a été inestimable.

Abstract

In this thesis, we investigated the structural, electronic, magnetic, and optical properties of cerium oxide (CeO_2) doped with various transition metals, such as silver (Ag), copper (Cu), molybdenum (Mo), tungsten (W), palladium (Pd), and platinum (Pt). Special attention was given to the specific effects of silver (Ag) incorporation at different concentrations on the oxide's properties. We also examined the effects of co-doping with (Pd-Pt) and (Mo-W) on these properties. To conduct this study, we employed a first-principles computational approach known as the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method, based on Density Functional Theory (DFT) using the Generalized Gradient Approximation (GGA-PBE-sol). All these calculations were performed using the Wien2k computational code.

Doping CeO_2 with transition metals revealed that compounds doped with noble metals Ag, Cu, Pd, and Pt are stable in non-magnetic states, while those doped with Mo and W are stable in ferromagnetic states at a concentration of 25%. At a concentration of 12.5%, the ferromagnetic state is the most stable for all dopants.

For different Ag concentrations, the doped compounds exhibited semiconductor behavior with an indirect band gap and the presence of isolated impurity energy levels. Furthermore, silver impurities significantly enhanced absorption in the visible and UV light range.

Co-doping CeO_2 with (Pd, Pt) resulted in a metallic material with magnetic characteristics, whereas co-doping with (Mo, W) produced a semiconductor material with magnetic properties, which deviate from conventional semiconductors. Moreover, co-doping CeO_2 led to a significant improvement in its optical properties and photocatalytic capability.

These findings offer new perspectives for applications in the fields of catalysis, electronic, spintronic, and optoelectronic.

Keywords: doping, co-doping, transition metals, CeO_2, DFT.

Résumé

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques magnétiques et optiques de l'oxyde de cérium (CeO_2) dopé avec divers métaux de transition, tels que l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), le tungstène (W), le palladium (Pd) et le platine (Pt). Une attention particulière est portée sur les effets spécifiques de l'incorporation d'argent (Ag), à différentes concentrations sur les propriétés de l'oxyde. Nous avons également examiné les effets du co-dopage de (Pd-Pt) ainsi que (Mo-W), sur ces propriétés. Pour mener cette étude, nous avons utilisé une approche informatique de premier principe appelée méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW), qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA-PBEsol). Tous ces calculs sont effectués en utilisant le code de calcul Wien2k.

Le dopage de CeO_2 par des métaux de transition a montré que les composés dopés par les métaux nobles Ag, Cu, Pd et Pt sont stables dans l'état non magnétique, tandis que les composés dopés par Mo et W sont stables dans l'état ferromagnétique à une concentration de 25%. À une concentration de 12.5%, l'état ferromagnétique est le plus stable pour tous les dopants.

Pour différentes concentrations en Ag, les composés dopés ont montré une réponse semi-conductrice avec une bande interdite indirecte et la présence de niveaux d'énergie d'impuretés isolés. De plus, les impuretés d'argent ont amélioré de manière significative l'absorption dans le domaine de la lumière visible et UV.

Le co-dopage de CeO_2 au (Pd, Pt) a engendré un matériau métallique doté de caractéristiques magnétiques, tandis que celui de (Mo, W) a donné naissance à un matériau semi-conducteur qui présente des propriétés magnétiques atypiques par rapport aux semi-conducteurs classiques. Par ailleurs, le co-dopage de CeO_2 a conduit à une amélioration significative de ses caractéristiques optiques et ainsi de sa capacité photocatalytique.

Ces résultats offrent de nouvelles perspectives pour les applications dans les domaines de la catalyse, de l'électronique, de la spintronique et de l'optoélectronique.

Mots clés : dopage, Co-dopage, métaux de transition, CeO_2, DFT.

ملخص

في هذه الدراسة، قمنا بدراسة الخصائص البنية ,الإلكترونية ,المغناطيسية والبصرية لأكسيد السيريوم (CeO_2) المطعم بمجموعة متنوعة من المعادن الانتقالية مثل الفضة (Ag) والنحاس (Cu) والموليبدينوم (Mo)والتنغستن (W) والبالاديوم (Pd) والبلاتين(Pt) وقد تم التركيز بشكل خاص على التأثيرات المحددة لإضافة الفضة (Ag) بتراكيز مختلفة على الخصائص لهذا الأكسيد. كما قمنا بفحص تأثيرات التطعيم المزدوج بـ (Pd-Pt) وكذلك (Mo-W) على هذه الخصائص. لإجراء هذه الدراسة، استخدمنا نهجًا حاسوبيًا من الأمثلة الأولية يسمى "طريقة الأمواج السطحية الموسعة الخطية بالإمكان الكامل(FP-LAPW) "، والذي يستند إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام تقريب التموج العام .(GGA-PBEsol). تمت جميع هذه الحسابات باستخدام برنامج الحساب Wien2k .أظهر تطعيم CeO_2 بالمعادن الانتقالية أن المركبات المطعمة بالمعادن النبيلة Ag و Cu و Pd و Pt مستقرة في الحالة غير الممغنطة . بينما المركبات المطعمة بـ Mo و W مستقرة في الحالة المغناطيسية عند تركيز 25%. عند تركيز 12.5%، الحالة المغناطيسية هي الأكثر استقرارًا لجميع المشوبات. بالنسبة لتراكيز مختلفة من الفضة، أظهرت المركبات المطعمة استجابة شبه موصلة مع فجوة طاقة غير مباشرة ووجود مستويات طاقة نقية منعزلة. بالإضافة إلى ذلك، الشوائب من الفضة ساهمت بشكل كبير في تعزيز امتصاص الضوء في مجال الضوء المرئي وفوق البنفسجي. التطعيم المزدوج لـ CeO_2 بـ Pd- Pt أدى إلى تكوين مادة معدنية مع خصائص مغناطيسية، بينما التطعيم بـ Mo-W أسفر عن تكوين مادة شبه موصلة تظهر خصائص مغناطيسية غير تقليدية مقارنة بالشبه الموصلات التقليدية. بالإضافة إلى ذلك، التطعيم المزدوج لـ CeO_2 ساهم بشكل كبير في تحسين الخصائص البصرية للمادة وبالتالي زيادة قدرتها على الفوتوكاتاليز. هذه النتائج تفتح آفاقًا جديدة للتطبيقات في مجالات الكتاليز والإلكترونيات والدوران المغناطيسي والبصريات.

الكلمات الرئيسية: تطعيم ،تطعيم مزدوج، معادن انتقالية ،CeO_2 , DFT.

Table des matières

Introduction générale

"Le savoir est la clé qui ouvre la porte de l'avenir"

Introduction

Le développement de nouveaux matériaux électroniques et optoélectroniques dépend non seulement de l'application pratique du génie des matériaux, mais aussi d'une compréhension claire de leurs propriétés. Des propriétés physiques nouvelles et inexistantes dans les matériaux massifs et leurs alliages ont été découvertes. Ces propriétés dépendent de divers facteurs, notamment la composition des matériaux, les méthodes de préparation et de traitement, ainsi que l'état des interfaces et des interactions entre les différents constituants. La science des matériaux, branche de la physique, vise à comprendre et à décrire les propriétés des systèmes solides, liquides ou gazeux, ainsi que les transitions entre ces différents états de la matière. Le concept du cristal parfait est l'un des modèles fondamentaux utilisés pour décrire l'état solide, bien qu'il soit une simplification de la réalité. Les semi-conducteurs ont joué un rôle essentiel dans le développement de nouvelles technologies depuis les années 1950. Des avancées majeures ont été réalisées dans des domaines tels que les diodes électroluminescentes, les lasers [1-3], les détecteurs infrarouges [4], les cellules solaires [5] et plus récemment, les lasers à spin [6]. Ces progrès ont été rendus possibles grâce à de nombreuses études fondamentales, qu'elles soient théoriques ou expérimentales, menées au fil des décennies [7,8]. Ces travaux ont contribué à la compréhension de la structure de bande électronique des semi-conducteurs, de leurs propriétés, des défauts ponctuels, ainsi que du contrôle structural. De nouveaux domaines ont émergé, tels que les isolants topologiques [9] et les fermions de Majorana dans les nanofils [10,11]. Ces domaines de recherche prometteurs devraient jouer un rôle important dans les futures applications technologiques.

La contribution à l'étude des propriétés physiques de l'oxyde de cérium dopé est un sujet de recherche important dans le domaine des sciences des matériaux. La méthode ab-initio FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) est une technique de calcul numérique qui permet de résoudre l’équation de Schrödinger pour les électrons dans les solides en employant des fonctions d'ondes planes augmentées. En utilisant cette méthode, il est possible de calculer les propriétés physiques, telles que la structure électronique, la densité d'états, le moment magnétique et d'autres propriétés optiques de l'oxyde de cérium dopé et co-dopé. Les résultats de ces calculs peuvent aider à comprendre les mécanismes de conduction dans les matériaux dopés et à concevoir des matériaux avec des propriétés améliorées.

La cérine (CeO_2) ou l’oxyde de cérium est un matériau céramique qui a suscité un intérêt considérable en raison de ses propriétés remarquables et de son large éventail

d'applications potentielles. En tant qu'oxyde de terres rares, la cérine présente une structure cristalline particulière et des propriétés physiques uniques qui la rendent attrayante pour divers domaines de recherche scientifique et technologique. C'est aussi un matériau important dans de nombreuses applications industrielles, telles que les catalyseurs, les capteurs, les piles à combustible et les matériaux de revêtement [12-15]. Le dopage de CeO_2 avec des métaux de transition peut améliorer ses propriétés physiques et chimiques, ce qui le rend encore plus utile dans diverses applications. Dans ce contexte, nous avons utilisé la méthode ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le logiciel Wien2k pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de CeO_2 dopé par des métaux de transition.

Le premier chapitre de cette thèse offre une présentation détaillée des généralités sur la cérine (CeO_2). Il examine en profondeur ses caractéristiques structurales, sa composition chimique, ses propriétés physiques telles que la conductivité ionique, les propriétés catalytiques et les comportements magnétiques. Des études antérieures [16,17], menées par des chercheurs renommés, ont déjà mis en lumière de nombreuses propriétés importantes de la cérine, notamment ses applications dans les domaines de la catalyse environnementale et automobile, de la conversion de l'énergie, de l'électrochimie et de la technologie des capteurs.

Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une approche puissante utilisée pour étudier les propriétés électroniques des matériaux. Cette méthode de calcul ab-initio repose sur des principes quantiques fondamentaux et permet d'obtenir des résultats précis et fiables sur la structure électronique des systèmes étudiés (Hohenberg et Kohn; Kohn et Sham) [18].

Le dopage de l'oxyde de cérium avec des métaux de transition est une stratégie parmi d'autres pour modifier les caractéristiques et ajuster finement ses propriétés. C'est dans ce contexte que le troisième chapitre de cette thèse examine spécifiquement les effets du dopage des métaux de transition, tels que l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), le tungstène (W), le palladium (Pd) et le platine (Pt), sur les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et optiques de la cérine. En utilisant des calculs ab-initio basés sur la DFT, cette étude cherche à comprendre comment l'incorporation de ces métaux de transition peut modifier les propriétés fondamentales de CeO_2, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour son utilisation dans diverses applications.

Dans le quatrième chapitre de cette thèse, l'attention se porte sur les effets spécifiques de l'incorporation d'argent (Ag), à différentes concentrations, sur les propriétés électroniques, magnétiques et optiques de l'oxyde de cérium (CeO_2). Pour atteindre cet objectif, des calculs ab-initio sont utilisés pour examiner en détail les modifications induites par l'ajout d'argent à la cérine et évaluer leur influence sur ses propriétés fondamentales. Cette analyse approfondie permettra d'acquérir une compréhension plus profonde du rôle du dopant argent dans la cérine, ouvrant ainsi la voie à l'exploration des opportunités pour améliorer les performances de la cérine dans des applications spécifiques.

Le cinquième chapitre de la thèse aborde l'impact du co-dopage de (Pd-Pt) et (Mo-W) sur les propriétés physiques de la matrice hôte (CeO_2). Les calculs de premiers principes sont utilisés pour étudier les modifications résultant de l'incorporation simultanée de ces deux éléments dans la cérine. Cette étude vise à évaluer les synergies possibles entre les deux métaux de transition du co-dopage en termes d'amélioration des propriétés physiques de l'oxyde et à fournir des informations précieuses pour la conception et le développement de matériaux plus performants.

En conclusion, les principaux résultats de cette étude sont synthétisés dans une conclusion générale.

Références

[1] Schubert, E. F. (2006). *Light-Emitting Diodes*. Cambridge University Press.

[2] Nakamura, S. (2015). Rev. Mod. Phys. 87, 1139.

[3] Sun, Y.et al. (2016). Nat. Photonics 10, 595.

[4] Rogalski, A. (2010). *Infrared Detectors*. CRC Press.

[5] Nelson, J. (2003). *The Physics of Solar Cells*. ICP.

[6] Basu, D,et al. (2008). Appl. Phys. Lett. 92, 091119.

[7] Yu, P. Y.,et al.. (1999). *Fundamentals of Semiconductors, 2nd ed.* Springer-Verlag.

[8] Enderlein, R. (1997). *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*. World Scientific.

[9] Hasan, M. Z., et al.(2010). Rev. Mod. Phys. 82, 3045.

[10] Stanescu, T. D.,et al.. (2011). Phys. Rev. B 84, 144522.

[11] Mourik, V.,et al. (2012). Science, 336, 1003.

[12] Rothenberg, G. (2017). *Catalysis: Concepts and Green Applications*. John Wiley & Sons.

[13] de Silva, C. W. (2018). *Sensors and Actuators: Engineering System Instrumentation*.

[14] Kolosz, B. G. (2017). *Fuel Cells: Principles, Design, and Analysis*.

[15] Roy, M.et al. (2019). *Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear*.

[16] Méjard, R., et al. (2017). *Cerium Oxide-Based Catalysts: Fundamental Strategies for Synthesis and Activity Evaluation*. Nova Science Publishers.

[17] Trovarelli, A. (2002). *Catalysis by Ceria and Related Materials*. Imperial College Press.

[18] Kohn, W.,et al. (1965). *Physical Review*, *140*(4A), A1133-A1138.

Chapitre 1

Bibliographie générale sur l'oxyde de cérium

"En physique comme en toute autre science, la logique seule ne règne pas.
Il y a aussi la raison".

Max Planck 1858-1947

Table des matières

1.1 Oxydes de terres rares

Les oxydes de terres rares, également connus sous le nom d'oxydes de lanthanides, sont des composés chimiques formés en combinant un ou plusieurs éléments du groupe des terres rares (lanthanides) avec de l'oxygène. Ces oxydes trouvent une multitude d'applications dans divers secteurs, notamment l'industrie automobile, l'électronique, la catalyse, l'éclairage et la biomédecine. Ils sont d'un intérêt particulier en raison des propriétés uniques des éléments de terres rares (RE). Ceux-ci présentent une configuration électronique particulière, principalement due à la présence d'électrons dans la couche 4f. Ils se distinguent des autres éléments, par leur capacité à occuper plusieurs couches électroniques externes et de multiples états d'oxydations possibles. Ces variations dans les états d'oxydation se traduisent par une gamme diversifiée de propriétés (Figure 1.1).

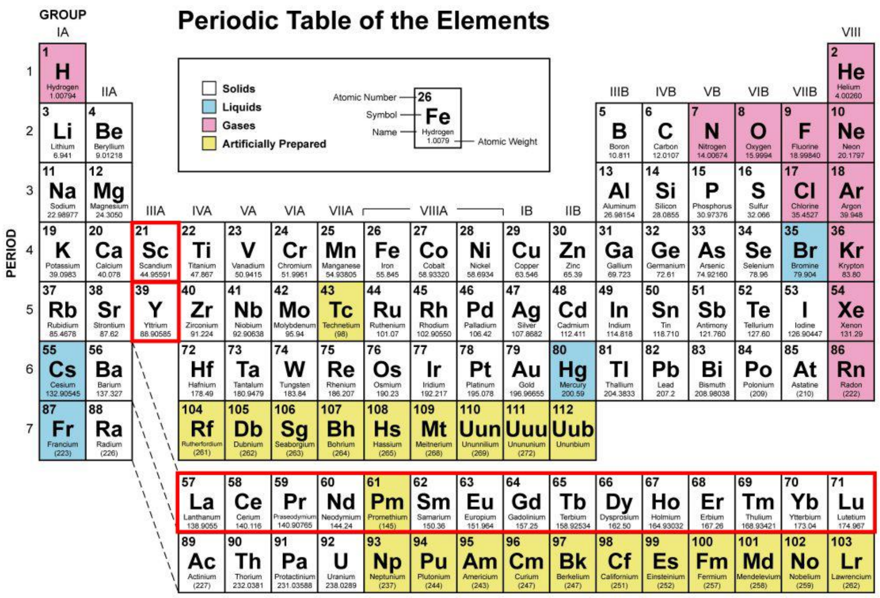


Figure 1.1 : Eléments du tableau périodique connus sous le nom de terres rares (et ceux qui leur sont similaires) mis en évidence par une bordure rouge.

Les oxydes de terres rares sont des composés inorganiques, ce sont généralement des solides cristallins et présentent une large gamme de propriétés électroniques et optiques uniques, ce qui les rend précieux dans de diverses applications technologiques, industrielles et médicales, telles que l'électronique, les aimants permanents, les batteries rechargeables, les verres optiques, les catalyseurs, etc. Chaque oxyde de terres rares a ses propres propriétés qui les rendent adaptés à des applications spécifiques. Par exemple, l'oxyde de cérium (CeO_2) est

utilisé comme catalyseur dans les convertisseurs catalytiques des véhicules pour réduire les émissions de gaz toxiques. L'oxyde de néodyme (Nd_2O_3) est utilisé dans les aimants permanents à haute performance, tandis que l'oxyde d'europium (Eu_2O_3) est utilisé pour produire des écrans lumineux dans les téléviseurs et les panneaux d'affichage.

Le cérium (Ce), un élément de la série des lanthanides du tableau périodique, est le plus abondant des métaux des terres rares présents dans la croûte terrestre [1], il représente environ 0,0046 % de son poids et se trouve à des concentrations moyennes d'environ 50 mg kg^{-1}. Ce et d'autres lanthanides sont naturellement présents dans une série de minéraux, notamment l'allanite, la bastnäsite, la cérite, la monazite, et euxenite ; cependant, parmi ces minéraux, seuls la bastnäsite et la monazite sont des sources commerciales importantes. La découverte du cérium sous la forme d'oxyde (CeO_2) a été rapportée pour la première fois en 1803 par le chimiste suédois Jöns Jakob Berzelius et le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth. Cet oxyde a reçu le nom de 'ceria' en l'honneur de la planète naine Cérès. La découverte du cérium a donc ouvert la voie à l'exploration des propriétés et des applications des composés à base de cérium, qui jouent un rôle important dans de nombreuses technologies modernes

1.2 Propriétés de CeO_2 pur

1.2.1 Propriétés chimiques

Il est nécessaire de discuter de la chimie du cérium en général avant d'examiner en détail le CeO_2. Le cérium est le deuxième élément de la série des lanthanides et se caractérise par sa réactivité chimique. Il est très électropositif, il a un état d'oxydation Ce(III) en raison d'un faible potentiel d'ionisation pour l'élimination des trois électrons 4f les plus faiblement liés. Cependant, l'état d'oxydation Ce(IV) est également possible, avec une configuration électronique de [Xe] $4f^0$, ce qui le rend plus stable que Ce(III) en raison de l'absence d'électrons 4f. D'après la théorie de l'état de valence et en ce qui concerne les oxydes de cérium, deux types d'oxydes sont généralement considérés : le dioxyde de cérium (CeO_2) et le sesquioxyde de cérium (Ce_2O_3). Le CeO_2 ou oxyde de cérium tétravalent étant l'oxyde le plus stable. Il peut également se former lorsque le sel de cérium est calciné dans un environnement riche en oxygène [2].

1.2.2 Propriétés structurales

Le sesquioxyde de cérium (Ce_2O_3) et le dioxyde de cérium (CeO_2) sont deux composés chimiques de cérium qui présentent des structures cristallines différentes.

Sesquioxyde de cérium (Ce_2O_3) :

*S*tructure hexagonale (type A) : il présente une structure cristalline hexagonale dans laquelle les atomes de cérium (Ce) sont arrangés en couches hexagonales, avec des atomes d'oxygène (O) situés entre ces couches pour former des liaisons ioniques. Chaque atome de cérium est entouré de six atomes d'oxygène (**Figure 1.2(a)).**

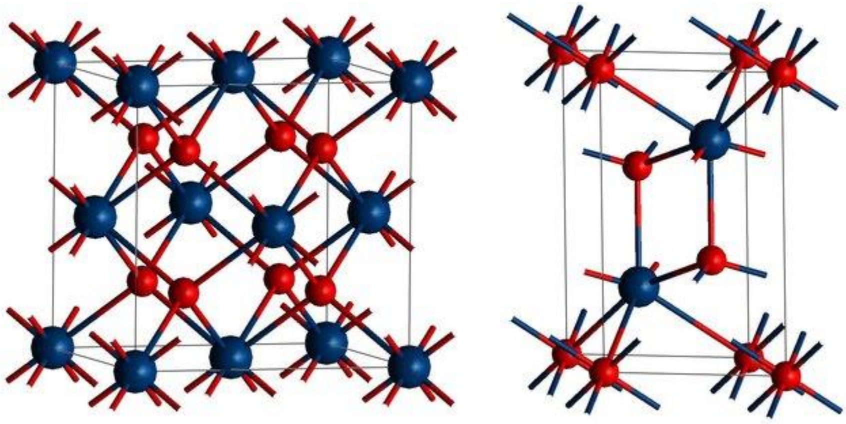
Structure cubique (type C): il existe également une variante de la structure du Ce_2O_3 qui est cubique. Dans cette structure, les atomes de cérium sont arrangés de manière cubique, mais la coordination des atomes d'oxygène autour des atomes de cérium peut varier.

Ce_2O_3 est généralement un oxyde non stœchiométrique, ce qui signifie qu'il ne respecte pas strictement les rapports atomiques idéaux entre le cérium et l'oxygène. Cela signifie qu'il peut contenir à la fois des ions Ce(III) et Ce(IV) dans sa structure, ce qui provoque des distorsions dans la structure cristalline.

Dioxyde de cérium (CeO_2) :

La structure cristalline du CeO_2 est similaire à celle de la fluorine (CaF_2) en ce qui concerne le groupe spatial $Fm\bar{3}m$, qui correspond à une structure cubique à faces centrées (CFC). Dans cette disposition, les ions cérium (Ce) occupent les sites cationiques, en tant que cations porteurs de charge positive, tandis que les ions oxygène (O) occupent les sites anioniques en tant qu'anions porteurs de charge négative. Cette organisation des ions dans la structure cristalline CFC est responsable des propriétés particulières de CeO_2.Chaque atome d'oxygène dans la structure du CeO_2 est entouré de huit atomes de cérium, formant un réseau tridimensionnel de liaisons ioniques. La **Figure 1.2(b)** illustre la structure du CeO_2 stœchiométrique avec les ions oxygène (O) à quatre coordinations et les ions cérium (Ce) à huit coordinations. Le cérium est au centre du tétraèdre et les coins du tétraèdre sont occupés par l'oxygène [3]. CeO_2 est caractérisé par sa capacité à changer entre les états d'oxydation Ce(III) et Ce(IV) en réponse aux conditions réactionnelles. Cette réactivité rédox est importante dans de nombreuses réactions catalytiques.

(a)



(b)

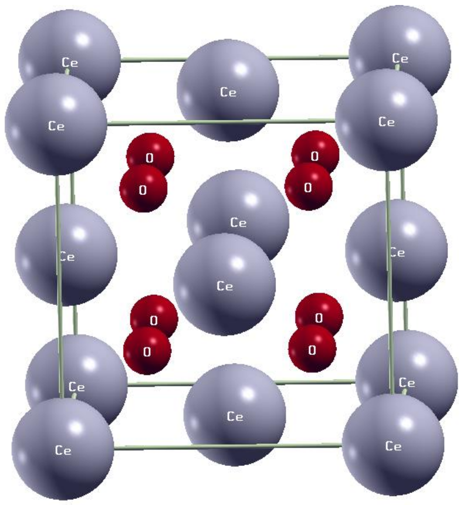


Figure 1.2. (a) structure hexagonale de Ce_2O_3 et (b) structure CFC de CeO_2.

1.2.3 Propriétés physiques

L'oxyde de cérium (CeO_2) stœchiométrique est jaune pâle en raison du transfert de charge entre les ions Ce(IV) et les ions O. Cependant, dans un environnement réducteur, le CeO_2 peut perdre de l'oxygène pour devenir non stœchiométrique (CeO_{2-x} avec $0<x<=0,5$), ce qui lui confère une couleur plus sombre. Plus la valeur de x est élevée, plus l'oxyde de cérium est déficient en oxygène et plus sa couleur tend vers le brun. Les propriétés physiques de base du CeO_2 sont énumérées dans le **Tableau 1.1** [4,5].

Tableau 1.1. Propriétés physico-chimiques du CeO_2 stœchiométrique pur

Propriété	**Valeur (unité)**
Couleur	Jaune-Blanc
Densité	7,22 g cm^{-1}
Surface spécifique	~9,5 m2 g^{-1}
Point de fusion	2750 K
Chaleur de formation	-246 kcal mol^{-1}
Chaleur spécifique	460 J kg^{-1} K^{-1}
Acidité	Base faible
Conductivité	1,2 ~ 2 x 10^{-8} Ω^{-1} cm^{-1}
Conductivité thermique	12 W $m^{-1}K^{-1}$
Indice de réfraction	2,1 visible, 2.2 infrarouge
Bord d'absorption	~ 420 nm
Constante diélectrique relative	11
Module d'Young	165 x 109 N m^{-2}
Coefficient de Poisson	0,3
Dureté	5 ~ 6 (Mohs)
Bande interdite	3eV

1.2.4 Propriétés catalytiques

En raison de la structure unique de la fluorine et de la commutation redox facile entre Ce^{3+} et Ce^{4+}, l'oxyde de cérium est largement étudié en tant que catalyseur ou promoteur catalytique [6-8]. Il existe une liste étendue de réactions pour lesquelles l'oxyde de cérium peut fournir des fonctions catalytiques directes ou indirectes [2].

(1) Réactions d'oxydation :

Les matériaux contenant du CeO_2 ont été employés comme catalyseurs d'oxydation. Le CeO_2 pur, le CeO_2 mélangé à l'oxyde métallique (CuO, TiO_2, Al_2O_3, La_2O_3, etc.), le CeO_2 ajouté aux métaux précieux (Pt, Pd, Rh, Au, Ag, etc.) et même les oxydes métalliques supportés par le CeO_2 (SiO_2, Al_2O_3, etc.) catalysent ou aident à catalyser l'oxydation du CO, les conversions d'hydrocarbures pour produire du CO_2, l'ammoxydation, l'oxydation humide des matières organiques et les réactions de couplage oxydatif des hydrocarbures. Pour les

réactions d'oxydation ci-dessus, le CeO_2 agit comme un fournisseur d'oxygène, et parfois comme un site actif pour les réactifs à adsorber sur la surface du catalyseur.

(2) Réactions d'hydrogénation :

Il est facile pour Ce^{+3} de se former dans un environnement réduit. Le CeO_2 a souvent été utilisé comme catalyseur ou support de catalyseur pour l'hydrogénation du CO, du CO_2, des hydrocarbures et d'autres composés organiques. Le dopage d'oxydes (ZrO_2, Y_2O_3, La_2O_3, MgO, Cs_2O, CaO, etc.) aide à la formation de Ce^{+3} et l'augmentation des sites actifs pour la réaction d'hydrogénation favorise la réaction dans une certaine mesure. L'implication de métaux (Rh, Pd, Ni, etc.) améliore fortement l'activité et la sélectivité de l'oxyde de cérium dans la réaction d'hydrogénation en raison de l'interaction entre l'oxyde de cérium et le métal.

(3) Réactions impliquant les SO_x et les NO_x :

Les oxydes de soufre et d'azote (SO_x et NO_x) sont des gaz de pollution environnementale comme le CO. Il est constaté que CeO_2 a un effet sur la conversion de ces deux types de composés en composés moins toxiques. La combinaison de $MgAl_2O_4$ et de l'oxyde de cérium est une approche très efficace pour convertir les SO_x en H_2S qui peut ensuite être facilement éliminé. Dans ce système catalytique, le $MgAl_2O_4$ stocke le SO_3 après que le CeO_2 a oxydé le SO_2 en SO_3. Il est dit que CeO_2 pourrait également jouer un rôle dans la partie stockage. Des catalyseurs similaires ont été proposés pour l'élimination des NO_x en les convertissant en N_2. Étant donné que CeO_2 peut subir les cycles d'oxydoréduction Ce(IV)-Ce(III) et Ce(III)-Ce(IV), que le SO_2 a besoin du CeO_2 pour être oxydé et que les NO_x doivent être réduits, l'élimination des gaz nocifs en un seul cycle à l'aide de l'oxyde de cérium a également été étudiée récemment.

1.2.5 Propriétés électroniques et optiques

Les calculs de la structure électronique du CeO_2 donnent une bande interdite d'environ 5.5 eV [9]. En outre, il existe une bande 4f d'environ 1 eV d'écart par rapport à la bande de valence, située à environ 3 eV au-dessus de cette dernière Cette bande 4f agit comme une séparation entre la bande de conduction (représentée par les orbitales Ce-5d) et la bande de valence. Cependant, il est à noter que l'oxyde de cérium pur ne présente aucune absorption détectable dans la plage du spectre visible ou infrarouge.

Les propriétés optiques de l'oxyde de cérium sont généralement étudiées par des techniques spectrale en se concentrant principalement sur la région bleue/violette. Dans ces analyses, des absorptions sont observées à des énergies photoniques de 3eV [10]. La forte absorption à 3eV est attribuée à la transition entre la bande de valence 2p de l'oxygène et la bande 4f du cérium qui se trouve au-dessus du niveau de Fermi du matériau [11].

1.3 Lacunes d'oxygène et dopage

La plupart des propriétés de CeO_2 sont étroitement liées aux défauts présents dans la structure. Le défaut le plus important et le plus intéressant dans le CeO_2 est la vacance d'oxygène qui est souvent observée à la surface. Les défauts tels que les lacunes d'oxygène sont souvent les sites les plus réactifs dans les réactions catalytiques à la surface des oxydes métalliques. Non seulement le type, la taille et la distribution des vides d'oxygène peuvent fortement affecter la performance des matériaux à base de CeO_2 dans des applications telles que les convertisseurs de gaz d'échappement des automobiles. Dans la plupart des applications, les performances dépendent fortement de la capacité de CeO_2 à stocker, libérer et transporter les ions d'oxygène [12-15]. En adaptant les vacances d'oxygène dans CeO_2, il est possible d'obtenir de nombreuses propriétés.

À la lumière du lien étroit qui existe entre les vides d'oxygène et les propriétés du CeO_2, il est crucial d'avoir une compréhension globale de l'effet des lacunes en oxygène dans CeO_2. Le plus grand espace interstitiel de la cellule unitaire CFC est l'espace interstitiel octaédrique au centre. Dans la structure de la fluorine, l'espace interstitiel octaédrique au centre n'est pas occupé car les anions occupent les huit tétraèdres. Par conséquent, la structure de la fluorine présente un volume d'espace vide relativement important, ce qui constitue la condition préalable à la diffusion facilitée d'un anion. Lorsque la pression partielle d’oxygène de l'environnement est faible, CeO_2 a tendance à perdre ses atomes d'oxygène par diffusion de l'oxygène à partir de sa masse.

Avec un numéro atomique de 58, le cérium est le premier élément à posséder l'enveloppe subatomique f partiellement occupée des lanthanides, qui contiennent tous des électrons f de la sous-coquille externe. La configuration électronique du Ce est [Xe] $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$, bien que la configuration électronique de valence puisse également être considérée comme [Xe] $4f^2 6s^2$. Cette variation de la configuration électronique est probablement due à la similitude des états d'énergie 4f et 5d. Par conséquent, les niveaux d'énergie des deux enveloppes subatomiques sont fortement mélangés, de sorte que la barrière d'énergie

potentielle pour le transfert de charge entre eux est faible. Cependant, dans tous les calculs théoriques et la modélisation de CeO_2, les quatre électrons externes sont considérés comme les électrons de valence.

Des travaux antérieurs ont montré que l'augmentation de la température ou la diminution de la pression partielle d'oxygène favorise la réduction de CeO_2 en CeO_{2-x} ; ce processus se déroule dans le sens inverse lorsque les conditions sont inversées. Par conséquent, la formation de lacunes d'oxygène est favorisée dans le CeO_2 pour les raisons suivantes :

a) La structure cristalline relativement ouverte fournit les conditions préalables à la diffusion facile des anions d'oxygène.

b) La configuration électronique unique permet de passer facilement d'un état d'oxydation à un autre.

Le dopage est un moyen efficace pour modifier les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Ce dernier, avec divers cations a été réalisé pour améliorer les performances de CeO_2 dans de nombreux domaines tels que les catalyseurs, les SOFC et les photocatalyseurs. En dopant avec des oxydes métalliques de valence inférieure, des lacunes d'oxygène peuvent être introduites dans le réseau de CeO_2.

En se basant sur l'approche de la dynamique moléculaire, Minervini et son équipe de chercheurs [16] ont initié une étude visant à analyser de manière approfondie le processus de formation de grappes de lacunes d'oxygène au sein d'oxydes trivalents. Ils ont constaté que la formation d'une vacance d'oxygène est fortement liée au rayon du cation dopant. Dans un autre travail, Guo et al [17] ont étudié les propriétés de CeO_2 dopé aux terres rares (Sm, Gd, Pr et Tb), ils ont constaté que la concentration de vacance d'oxygène augmente de manière significative avec le dopage. Des résultats similaires ont été obtenus par Babu et al [18], bien qu'ils démontrent en outre qu'une sélection appropriée des éléments trivalents est nécessaire pour obtenir des propriétés optimales et qu’un choix approprié de dopants trivalents peut permettre d'ajuster la concentration de vacance d'oxygène.

Le dopage de CeO_2 avec des ions métalliques divalents améliore la réductibilité et augmente la capacité de stockage de l'oxygène. Toutefois, les raisons de ce phénomène ne sont pas bien comprises. Kehoe et al. [19] ont étudié la capacité de stockage de l'oxygène de CeO_2 dopé divalent à l'aide d'une modélisation DFT. Ils ont constaté que les dopants adoptent

préférentiellement la coordination de son propre oxyde, et non la coordination cubique de Ce(IV). En outre, le dopage peut créer des ions d'oxygène faiblement ou sous-coordonnés qui sont plus faciles à éliminer, ce qui explique la réductibilité accrue par rapport au CeO_2 pur.

1.4 Applications de l'oxyde de cérium

1.4.1 Application électrique

La conductivité électrique est une autre caractéristique de l'oxyde de cérium pur, l'une des raisons pour laquelle il peut être utilisé comme composant des électrodes pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Néanmoins, la majorité des applications pratiques découlent du CeO_2 dopé, caractérisé par une conductivité ionique de l'oxygène hautement compétitive. Les domaines d'application potentiels des électrolytes solides conducteurs d'ions oxygène incluent la séparation des gaz, la génération d'énergie via les SOFC, la mise en place de capteurs d'oxygène (pour le contrôle de la pollution automobile), l'utilisation en catalyse (notamment dans les réacteurs catalytiques à membrane), ainsi que dans des applications d'électrocatalyse [20].

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont des dispositifs électrochimiques céramiques utilisés pour la conversion directe de combustibles gazeux en électricité, sans nécessiter de processus de combustion [21-23]. Les matériaux à base d'oxyde de cérium trouvent de nombreuses applications essentielles dans ce système, notamment en tant qu'électrolytes, composants pour la conception des anodes, pour les pompes à oxygène à électrolyte solide, ainsi que comme membranes conductrices mixtes pour la séparation de l'oxygène et l'oxydation partielle des hydrocarbures [24].

1.4.2 Applications catalytiques

Il existe plusieurs procédés industriels dans lesquels l'oxyde de cérium joue un rôle important en tant que catalyseur ou promoteur catalytique. Ces procédés comprennent la catalyse à trois voies (TWC) pour l'élimination des gaz d'échappement dans les automobiles, le craquage catalytique fluide pour l'élimination de l'oxyde de soufre et l'oxydation catalytique humide (CWO) pour l'élimination des matières organiques dans les eaux usées.

1) Catalyse

La catalyse à trois voies est conçue pour contrôler et éliminer simultanément trois polluants émis par les gaz d'échappement des véhicules, à savoir le monoxyde de carbone (CO), l'oxyde d'azote (NO_x) et les hydrocarbures (HC).

L'oxyde de cérium présente une capacité tampon d'oxygène, ce qui signifie qu'il peut stocker et libérer l'oxygène pendant tout le processus. Dans des situations où il y a un excès de carburant (carburant riche), l'oxyde de cérium libère de l'oxygène pour favoriser l'oxydation du monoxyde de carbone et des composés d'hydrocarbures pour dissimuler le manque d'oxygène, En revanche, en cas de déficit en oxygène (carburant pauvre), l'oxyde de cérium a la capacité d'adsorber de l'oxygène, du monoxyde d'azote et de l'eau, puis de stocker l'oxygène adsorbé au sein de sa propre structure. Ces processus se déroulent de manière cyclique dans le système, ce qui en fait un matériau précieux pour réguler la composition de l'atmosphère dans des environnements où la gestion de l'oxygène est cruciale.

En plus de servir de réserve d'oxygène dans les convertisseurs catalytiques à trois voies (TWC), l'oxyde de cérium est impliqué dans diverses interactions. Par exemple, l'association entre des catalyseurs à base de métaux nobles tels que le palladium (Pd), le platine (Pt) et le rhodium (Rh) avec l'oxyde de cérium peut stabiliser thermiquement le catalyseur, améliorant ainsi son activité à des températures élevées [7].

Le dioxyde de cérium (CeO_2) joue également un rôle significatif dans les réactions de déplacement de gaz vers l'eau (WGSR), un processus qui élimine simultanément le monoxyde de carbone (CO) tout en produisant de l'hydrogène (H_2). Le mécanisme de fonctionnement de ce processus est similaire à celui observé dans les convertisseurs catalytiques à trois voies (TWC).

2) photo-catalyse

Le dioxyde de cérium est un matériau semi-conducteur capable d'absorber la lumière dans les plages UV du spectre électromagnétique. Grâce à la diversité de ses états de valence, les cations de cérium sont connus pour leur capacité à accepter des électrons. Des recherches, notamment celles menées par Bamwenda et ses collègues [6] ont exploré l'utilisation du CeO_2 en tant que photo-catalyseur pour convertir l'eau en oxygène. Les résultats ont révélé qu'il est photo-stable et efficace, sa capacité à produire de l'oxygène étant fortement influencée par sa concentration. Ces résultats mettent en lumière le potentiel prometteur du CeO_2 en tant que

matériau pour la photo-catalyse, ouvrant la voie à diverses applications, notamment la production d'oxygène et d'autres réactions photochimiques.

1.4.3 Applications optiques et électro-chromiques

L'oxyde de cérium est connu pour son excellente capacité à absorber les rayonnement UV, il est souvent utilisé comme film de protection pour certains matériaux sensibles aux UV. De plus, l'application la plus impressionnante des couches de CeO_2 dans ce domaine est l'utilisation de l'oxyde de cérium comme contre-électrode dans les dispositifs électrochromiques [25,26] pour faciliter les réactions électrochimiques responsables du changement de couleur ou de transparence de la couche électrochromique. Cette application montre comment le CeO_2 peut être utilisé de manière novatrice dans des technologies avancées pour améliorer la fonctionnalité des dispositifs électrochromiques, qui ont des applications importantes dans les domaines de l'efficacité énergétique et de la gestion de la lumière.

1.5 Spintronique

La spintronique (ou électronique de spin) est une branche de la physique qui étudie l'utilisation de spin des électrons dans les dispositifs électroniques. Contrairement à l'électronique classique, qui utilise la charge électrique des électrons pour le traitement de l'information, la spintronique utilise à la fois la charge et le spin des électrons. Le spin est une propriété intrinsèque des particules subatomiques, telle que l'électron. Elle est souvent comparée à la rotation de la particule sur elle-même, bien que cela ne soit pas tout à fait correct. Le spin d'un électron peut avoir deux états différents, appelés spin "up" et spin "down".

En spintronique, les dispositifs sont conçus pour manipuler le spin des électrons afin de stocker, traiter et transmettre des informations. Par exemple, les disques durs utilisent le spin des électrons pour stocker des données. Dans ces dispositifs, le spin des électrons est aligné dans une direction donnée pour représenter un 0 ou un 1 binaire. La spintronique est une technologie prometteuse pour l'avenir, car elle permettrait de construire des dispositifs électroniques plus efficaces et plus rapides que ceux basés uniquement sur la charge électrique.

1.5.1 Oxydes magnétiques dilués (DMO)

Les oxydes magnétiques dilués (DMO), également appelés semi-conducteurs magnétiques dilués, sont des matériaux hybrides qui combinent des propriétés semi-conductrices et magnétiques. Ces matériaux sont constitués d'un matériau hôte semi-conducteur, dans lequel une petite quantité d'ions magnétiques de transition, sont incorporés de manière aléatoire.

Le dopage des ions magnétiques de transition dans la matrice semi-conductrice crée des moments magnétiques locaux qui interagissent entre eux à travers la matrice. Cette interaction magnétique peut conduire à l'apparition de la magnétorésistance, de la magnéto-optique et de la magnéto luminescence, qui peuvent être utilisées pour des applications en électronique de spin, en stockage d'information et en capteurs magnétiques.

Le comportement magnétique des DMO dépend de plusieurs facteurs, tels que le type et la concentration de l'ion dopant, la température et les conditions de synthèse. Les propriétés optiques et électriques des DMO peuvent également être modifiées par le dopage, conduisant à des propriétés hybrides intéressantes pour des applications dans les domaines de la spintronique et de l'électronique de pointe.

Cependant, malgré les propriétés prometteuses des DMO, leur utilisation est limitée par la difficulté de contrôler de manière précise la concentration et la position des ions magnétiques dans la matrice semi-conductrice, ainsi que par leur stabilité thermique et leur durée de vie. Des recherches continues sont menées pour surmonter ces défis et améliorer les propriétés des DMO pour une utilisation dans des applications pratiques.

L'oxyde semi-conducteur a une bande interdite relativement large et fait partie des semi-conducteurs de type n avec des porteurs fortement dopés [27-32]. Ces caractéristiques sont favorables à un fort couplage d'échange ferromagnétique entre les spins localisés. Les porteurs fortement dopés peuvent fournir la médiation nécessaire à la formation d'un ordre ferromagnétique des dopants. Par conséquent, le semi-conducteur oxyde magnétique dilué peut être le composé hôte prometteur pour obtenir des semi-conducteurs magnétiques dilués dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante.

1.6 Choix de CeO_2

1.6.1 CeO_2 dopé aux métaux de transition

Le dopage du dioxyde de cérium (CeO_2) avec des métaux de transition a suscité un intérêt croissant tant du point de vue théorique qu'expérimental au cours des dernières années. Ces études visent à explorer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et catalytiques des matériaux dopés, ainsi que leurs applications potentielles dans divers domaines.

Li et al. [33] ont réalisé des calculs de premiers principes pour étudier les effets du dopage de CeO_2 avec des métaux de transition, tels que Co, Mn et Fe. Leurs résultats ont montré que le dopage modifie la structure électronique et magnétique de CeO_2, ce qui conduit à une amélioration des propriétés catalytiques du matériau. Ils ont également souligné l'importance de la concentration de dopage et de la position des ions dopants dans la matrice de CeO_2. D'autre part, Zhang et al. [34] ont utilisé des simulations de dynamique moléculaire et des calculs de premiers principes pour étudier les effets du dopage de CeO_2 avec des métaux de transition, tels que Fe, Co, Ni et Cu. Leurs résultats ont révélé que le dopage avait un impact significatif sur les propriétés magnétiques, catalytiques et de transport du matériau dopé, en raison des modifications de la structure électronique induites par le dopage. Sur le plan expérimental, Sun et al. [35] ont examiné les propriétés magnétiques de CeO_2 dopé avec des métaux de transition, tels que Co, Mn et Cr. Leurs études ont montré la présence de ferromagnétisme à température ambiante dans certains échantillons dopés, ce qui suggère une interaction magnétique entre les ions dopants et la matrice de CeO_2. Ils ont également réalisé des études structurales et spectroscopiques pour comprendre les changements induits par le dopage. De plus, Wang et al. [36] ont étudié les propriétés magnétiques de CeO_2 dopé avec des métaux de transition tels que Co, Ni et Cu. Leurs résultats expérimentaux ont confirmé la présence de ferromagnétisme à température ambiante dans les échantillons dopés, en accord avec les prédictions théoriques. Cette interaction magnétique entre les ions dopants et la matrice de CeO_2 a démontré le potentiel de ces matériaux dopés pour des applications magnétiques.

1.6.2 CeO_2 dopé aux éléments de terres rares

Des études récentes, à la fois théoriques et expérimentales, ont portés sur le dopage de CeO_2 avec des éléments des terres rares, offrant ainsi une compréhension approfondie des propriétés de ces matériaux dopés.

Dans une étude théorique, Zhao et al. [37] ont utilisé des calculs de premiers principes pour examiner les effets du dopage de CeO_2 avec des éléments des terres rares, tels que La, Pr et Nd. Leurs résultats ont révélé que le dopage modifiait la structure électronique et les propriétés de liaison de CeO_2, ce qui avait un impact significatif sur les propriétés catalytiques et oxydo-réductrices du matériau dopé. Les simulations ont également montré que la taille et la charge de l'ion dopant jouaient un rôle crucial dans les propriétés du matériau dopé.

D'autre part, une étude expérimentale menée par Liu et al. [38] sur les propriétés physiques de CeO_2 dopé avec des éléments des terres rares, tels que Eu, Gd et Dy. Les échantillons dopés ont été synthétisés par une méthode de co-précipitation et caractérisés par diverses techniques, notamment la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la mesure de la conductivité. Les résultats ont montré que le dopage avec ces éléments de terres rares modifiait les propriétés structurales et électroniques de CeO_2, ce qui avait un impact sur la conductivité et les propriétés magnétiques du matériau dopé. Une autre étude expérimentale, menée par Chen et al. [39] a exploré les propriétés catalytiques de CeO_2 dopé avec des éléments des terres rares, tels que Ce-La, Ce-Pr et Ce-Nd pour la réaction de reformage du méthane. Les résultats ont montré que le dopage avec ces éléments des terres rares améliorait considérablement l'activité catalytique et la stabilité du matériau dopé. Les mesures de caractérisation, telles que la spectroscopie XPS et la spectrométrie de masse, ont permis de comprendre les mécanismes de réaction et les interactions entre les espèces réactives et les sites actifs du matériau dopé.

1.7 Objectif de la thèse

Une attention particulière a été portée aux matériaux semi-conducteurs à large gap énergétique, en raison de leur excellente capacité à émettre de la lumière bleue. Ceci est utilisée essentiellement dans la fabrication des diodes laser et les détecteurs fonctionnant dans la gamme spectrale UV-Bleu. De plus, le CeO_2 est utilisé dans les cellules photo électrochimiques, car il a la capacité de photodissocier l'eau et de produire du photo-courant pour la production d'hydrogène. CeO_2 peut photo-dégrader de nombreux polluants organiques dissous dans l'eau par irradiation UV. Cependant, en raison de sa large bande interdite, il absorbe mal la lumière visible, ce qui le rend inefficace pour la photo-catalyse dans le domaine du visible. De nombreuses tentatives ont été alors faites pour améliorer son activité photo-catalytique sous irradiation aux UV et / ou à la lumière visible. La stratégie principale consiste donc à diminuer l'énergie de la bande interdite.

En outre, l'insertion de ferromagnétisme dans du CeO_2 non-magnétique ouvre de nouvelle perspectives pour les applications en magnéto-électroniques. En conséquent, il pourrait devenir le centre de la recherche actuelle sur la spintronique. Les domaines d’intérêt pour les alliages à base de CeO_2 sont l’électronique de spin (spintronique) et l’optoélectronique.

Le but principal de cette thèse consiste à étudier et analyser les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de CeO_2 pur et dopé avec différents métaux de transition, tels que l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), le tungstène (W), le palladium (Pd) et le platine (Pt). De plus, nous examinerons l’effet de la concentration du dopant (Ag) sur ces propriétés, ainsi que l’effet du co-dopage, notamment celui de (Pd-Pt) et (Mo-W). Cette étude vise à comprendre comment le dopage avec des métaux de transition affecte les caractéristiques fondamentales du CeO_2, notamment sa structure cristalline, ses propriétés électroniques, magnétiques et optiques. L'objectif ultime est d'explorer comment ces modifications peuvent améliorer les performances du CeO_2 dans des applications telles que la photocatalyse et la spintronique.

Références

[1] Hedrick, J. B. (2004). Rare earths. US Geological Survey Minerals Yearbook.

[2] Molycorp, Inc. (1992). Molycorp Cerium: A Guide to its Role in Chemical Technology. Mountain Pass, CA, U.S.A.

[3] Trovareli, A. (1996). Catalysis Reviews: Science and Engineering, 38, 439-520.

[4] Mogensen, M.et al. (2000). Solid State Ionics, 129, 63-94.

[5] Bamwenda, G. R,et al. (2000). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 161, 105-113.

[6] Shen, W.et al. (2000). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 153, 165-168.

[7] Xavier, K. O, et al. (1999). Catalysis Today, 49, 17-22.

[8] Yao, C,et al. (1998). Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, 2647-2653.

[9] Koelling, D, et al. (1983). Solid State Communications, 47, 227-232.

[10] Haensel, R.,et al. (1970). Solid State Communications, 8, 1845-1848.

[11] Morshed, A. H., et al. (1997). Applied Physics Letters, 70, 1647-1649.

[12] Dresselhaus, M.,e al. (2001). Alternative energy technologies. Nature, 414(6861), 332.

[13] Hibino, T., et al. (2000). Science, 288(5473), 2031.

[14] Park, S., et al.(2000). Nature, 404(6775), 265.

[15] Steele, B. C.,et al. (2001). Nature, 414(6861), 345.

[16] Minervini, L., et al. (1999). Solid State Ionics, 116(3-4), 339.

[17] Guo, M. et al. (2011). Langmuir, 27(7), 3872.

[18] Babu, S.,et al. (2009). Nanotechnology, 20(8), 085713.

[19] Kehoe, A. B., et al. (2011). Chemistry of Materials, 23(20), 4464.

[20] Ziehfreunt, A., et al. (1996). Chemistry of Materials, 8, 2721-2729.

[21] Yamamoto, O. (2000). Electrochimica Acta, 45, 2423-2435.

[22] Stambouli, A. B.et al. (2002). Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, 433-455.

[23] Dokiya, M. (2002). Solid State Ionics, 152-153, 383-392.

[24] Kharton, V. V.; et al. (2001). Journal of Materials Science, 36, 1105-1117.

[25] Krishna, M. G.; et al. (1998). Materials Science Engineering B, 55, 14-20.

[26] Özer, N. (2001). Solar Energy Materials & Solar Cells, 68, 391-400.

[27] Chambers, S. A., et al. (2001). Applied Physics Letters, 79, 3467-3469.

[28] Park, W. K., et al. (2002). Journal of Applied Physics, 91, 8093-8095.

[29] Seong, N. J., et al. (2002). Applied Physics Letters, 81, 4209-4211.

[30] Lu, J. G., et al. (2007). Journal of Applied Physics, 101(8), 83705-83705.

[31] Simon, John, et al. (2010). Science, 327(5961), 60-64.

[32] Dietl, T., et al. (2000). Science, 287, 1019-1022.

[33] Li, X., et al. (2022). The Journal of Physical Chemistry C, 126(5), 2564-2573.

[34] Zhang, Y., et al. (2021). The Journal of Physical Chemistry C, 125(2), 1633-1642.

[35] Sun, Y., et al. (2020). Journal of Nanomaterials, 8820458.

[36] Wang, Y., et al. (2021). Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 34(3), 841-849.

[37] Zhao, Y., et al. (2021). Ceramics International, 47(2), 2726-2732.

[38] Liu, Y., et al. (2020).. Journal of Alloys and Compounds, 831, 154860.

[39] Chen, L., et al. (2020). Fuel Processing Technology, 214, 106635.

Chapitre 2

Fondements théoriques de la DFT : De l'équation de Schrödinger à la densité électronique

"La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.
Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi".

Albert Einstein

Table des matières

2.1 Introduction

Les propriétés microscopiques des systèmes quantiques (atomes, molécules, agrégats, ..., matière condensée) sont intrinsèquement liées à leurs structures électroniques et englobent l'ensemble de toutes les caractéristiques physiques, qu'elles soient mesurables ou non, qui contribuent à la détermination des grandeurs chimiques. A partir des années 80 une question s'est posée, "*Si nous ne connaissons que les atomes et leurs structures, pouvons-nous calculer les propriétés du matériau à partir des données initiales* ". En fait, toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées à l'aide des outils de calcul appropriés. Le développement progressif des calculs ab initio est dû à l'augmentation des ressources de calcul et à l'amélioration des algorithmes. Ces calculs de premier principe non seulement confirment les résultats expérimentaux, mais ils orientent également et prédisent les matériaux ainsi que leurs propriétés prometteuses. Chaque méthode se distingue par sa façon de décrire l'interaction des atomes et des électrons, sa capacité à gérer un certain nombre d'atomes, ainsi que son exactitude et sa puissance de calcul. De cette manière, les propriétés physiques des solides peuvent être calculées avec une grande précision. Pour aborder spécifiquement ce problème qui relève de la mécanique quantique à plusieurs corps, nous devons étudier le milieu dans lequel les électrons évoluent. Dans ce chapitre, nous allons énoncer des outils théoriques nécessaires pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des solides. La théorie de la fonctionnelle de la densité est introduite, en commençant par une brève discussion de l'approximation de Born-Oppenheimer [1] et de la théorie de Hartree-Fock [2].

2.2 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une expression mathématique qui permet de décrire à la fois l'énergie et la position d'un électron dans l'espace et dans le temps, en prenant en considération la nature ondulatoire de la matière électronique à l'intérieur d'un atome. L'équation de Schrödinger fournit une explication du comportement d'un système cristallin constitué d'un ensemble de particules plus lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules plus légères chargées négativement (électrons). Lorsque nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème impliquant l'interaction entre (N + ZN) particules, ce qui constitue un problème à plusieurs corps. Étant donné que les particules sont légères, la mécanique quantique devient nécessaire pour le traiter. La résolution de l'équation de

Schrödinger est un processus essentiel pour comprendre et prédire le comportement des systèmes quantiques, notamment dans le domaine de la chimie quantique et de la physique de la matière condensée

La détermination de l'énergie E et la fonction d'onde $\boldsymbol{\psi}$ de ce système quantique est décrite par la résolution de l'équation de Schrödinger [3]:

$$\mathbf{\hat{H}}\,\boldsymbol{\psi} = \mathbf{E}\,\boldsymbol{\psi} \tag{1}$$

Où E : Energie totale du système.

ψ: La fonction d'onde du système.

$\hat{H}$: Opérateur hamiltonien du système.

Les forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) sont la cause de la forme de l'hamiltonien exact du cristal [1]. Il s'écrit comme suit **:**

$$\mathbf{\hat{H}} = \mathbf{\hat{T}_e} + \mathbf{\hat{T}_n} + \mathbf{\hat{V}_{e-e}} + \mathbf{\hat{V}_{n-n}} + \mathbf{\hat{V}_{e-n}} \tag{2}$$

Tel que **:** $\mathbf{\hat{T}_e} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2$ est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

$\mathbf{\hat{T}_n} = -\frac{1}{2}\sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I}$ est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux.

$\mathbf{\hat{V}_{e-e}} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{1}{|r_i - r_j|}$ est l'opérateur d'énergie de répulsion électron-électron.

$\mathbf{\hat{V}_{n-n}} = \sum_{I=1}^{N}\sum_{J>I}^{N}\frac{1}{|R_I - R_J|}$ est l'opérateur d'énergie d'attraction noyau-noyau.

$\mathbf{\hat{V}_{e-n}} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{I=1}^{N}\frac{1}{|r_i - R_I|}$ est l'opérateur d'énergie d'attraction électron-noyau.

Résoudre l'équation (1) équivaut à résoudre un problème impliquant plusieurs particules en interaction, ce qui est souvent extrêmement complexe et ne peut pas être résolu directement de manière exacte. L'objectif de cette résolution est de trouver des états propres acceptables, c'est-à-dire des solutions qui décrivent les propriétés quantiques du système de manière satisfaisante.

Cependant, en raison de la complexité des systèmes à plusieurs corps, les physiciens et les chimistes quantiques ont développé plusieurs approximations pour rendre les calculs plus gérables tout en maintenant une précision acceptable. Deux de ces approximations importantes sont l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock.

2.3 Approximations relatives à la résolution de l'équation de Schrödinger

2.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4], également connue sous le nom d'approximation adiabatique, est la première approximation visant à résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. La fonction d'onde totale du système est alors le produit de la fonction d'onde décrivant les électrons et de la fonction d'onde décrivant le noyau :

$$\psi_{BO} = \psi_{ele} \times \psi_{noy} \tag{3}$$

Elle est basée sur l'idée que la masse du noyau est supérieure à la masse des électrons. Autrement dit, le mouvement des noyaux peut être négligé par rapport au mouvement des électrons. Ainsi les noyaux sont considérés fixes ($T_N = 0$ et $V_{N\text{-}N} = cst$) et l'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\hat{H}_e \, \psi_e = E_e \, \psi_e \tag{4}$$

Où $\hat{H}_e$: est l'hamiltonien électronique donné par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \tag{5}$$

$\hat{V}_{n-e}$ L'opérateur d'attraction électron-noyau appelé le potentiel externe (les noyaux sont des objets externes fixes qui exercent leur potentiel de Coulomb sur les électrons), malgré ces simplifications, l'analyse de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps reste difficile à résoudre à cause du terme de l'interaction électron-électron $\hat{V}_{e-e}$.

2.3.2 Approximation de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [6], est une méthode de résolution approchée de l`équation de Schrödinger, utilisant le principe variationnel, dans laquelle la fonction d`onde approchée puisse s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater [5, 6] construit à partir de n fonctions d'onde à un électron en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi_{\text{élé}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r_1}) & \cdots & \psi_n(\vec{r_1}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r_n}) & \cdots & \psi_n(\vec{r_n}) \end{vmatrix} \tag{6}$$

La fonction d'onde étant normalisée, alors l'énergie s'écrit :

$$E_{HF} = \sum_i H_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \left(J_{ij} - K_{ij}\right) \tag{7}$$

Telle que :

J_{ij} : est l'intégrale de Coulomb, existant dans la méthode de Hartree.

K_{ij}: est l'intégrale d'échange ou terme de Fock, qui est une nécessité de l'antisymétrie de la fonction d'onde.

L'équation mono-électronique de Fock :

$$\left(\hat{T}_{\text{élé}} + \hat{V}_{\text{élé-nuc}} + \hat{V}_{\text{Hartree}} + \hat{V}_{Ext} + \hat{V}_{\text{Fock}}\,(\psi(\vec{r}))\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})) \tag{8}$$

Avec

$$\begin{cases} V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r)\psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \\ V_{Fock} = \left[\sum_j dr' \psi_j(r)\psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|}\right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_i(r)} \delta\left(\sigma_i - \sigma_j\right) \end{cases} \tag{9}$$

Où l'on identifie le paramètre de Lagrange à une énergie à un électron ε_i. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent.

La méthode a été utilisée pour la première fois en 1927, grâce à Thomas [7] et Fermi [8], malgré le fait que leurs approximations ne sont pas bien adaptées aux calculs de structure électronique. Auparavant, Thomas et Fermi traitaient le système comme s'il s'agissait d'un gaz homogène, et son énergie cinétique comme une fonction de densité (locale), car ils ignoraient les interactions électroniques. Les deux auteurs ont négligé les effets de l'échange d'électrons et de la corrélation, mais Dirac [9] a corrigé ce défaut.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche utilisée pour étudier le problème des systèmes à N corps, où les équations sont formulées en fonction de la densité électronique exacte du système. Cette théorie est fondée sur les travaux pionniers de Hohenberg et Kohn [10]. En 1965, Kohn et Sham [11] ont développé une méthode qui est devenue la base de nombreuses techniques permettant d'analyser la structure électronique des atomes, des molécules et des condensats. La DFT présente des similitudes conceptuelles et informatiques avec la théorie de Hartree. Elle permet également d'inclure les effets des interactions électroniques et génère généralement de meilleurs résultats pour la majorité des

systèmes. De plus, elle est souvent utilisée pour des systèmes de grande taille, de l'ordre d'une centaine d'atomes, bien qu'elle puisse être moins précise que certaines autres méthodes, ce qui la rend adaptée à certaines applications en physique.

2.4.1 Théorèmes de Hehenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont formulé deux théorèmes fondamentaux qui ont marqué le début du développement de ce que l'on connaît aujourd'hui sous le nom de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12].

Théorème 1 : *L'énergie totale de l'état fondamental d'un système multi-électrons est une fonction spécifique de la densité électronique* $n(\vec{r})$ *pour un potentiel externe donné* $V_{ext}(\vec{r})$*:*

$$\boldsymbol{E = E\,[n]} \tag{10}$$

Cela signifie que la connaissance du nombre d'électrons du système ainsi que le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, permet de déterminer de manière unique l'hamiltonien et donc de calculer diverses propriétés du système étudié.

Théorème 2 : *On trouve une fonctionnelle E[n] telle que le minimum de cette fonctionnelle représente exactement l'énergie de l'état fondamental correspondant à la densité exacte de l'état fondamental* $n_{fond}(\vec{r})$.

$$\boldsymbol{E[n(\vec{r})] = F_{HF}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})\,d\vec{r}} \tag{11}$$

Avec

$$\boldsymbol{F_{HF}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})]} \tag{12}$$

Où $F_{HF}[n(\vec{r})]$: est la fonctionnelle universelle pour un système à plusieurs électrons.

$T_e[n(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique de l'électron.

$V_{e-e}[n(\vec{r})]$: est l'interaction électron-électron.

En effet, les théorèmes de Hohenberg et Kohn fournissent des résultats théoriques essentiels, malheureusement, ils ne définissent pas la forme de la fonctionnelle $F_{HF}[n(\vec{r})]$ en termes de densité électronique $n(\vec{r})$. Cette question de la forme fonctionnelle est un défi majeur en DFT Par conséquent, la question se pose : comment définir la fonction $F_{HF}[n(\vec{r})]$ plus simplement ?

2.4.2 Formalisme de Kohn et Sham

Bien que la formulation théorique de la DFT est robuste et indépendante de la densité électronique, les difficultés de sa mise en œuvre en tant que méthode non orbitale ont entravé les progrès dans les domaines de la chimie et de la physique computationnelle. La proposition de Kohn et Sham [11] de calculer l'énergie cinétique des électrons à partir d'un ensemble d'orbitales secondaires utilisées pour représenter la densité électronique est à la base du succès des méthodes DFT modernes. La méthode KS consiste à réécrire l'équation HK pour la fonction d'énergie totale de l'état fondamental comme suit :

$$\boldsymbol{E_{KS}[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + \int V_{ext} n(\vec{r})\, d\vec{r} + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})]} \qquad (13)$$

L'équation de Schrödinger à résoudre par l'approche de Kohn et Sham s'écrit alors :

$$\boldsymbol{\left[-\frac{1}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_c\big(n(\vec{r})\big) + V_{xc}[n(\vec{r})]\right]\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r})} \qquad (14)$$

Les potentiels $V_c[n(\vec{r})]$ et $V_{xc}[n(\vec{r})]$ sont calculés de manière itérative avec une densité électronique de départ, donc les équations de Kohn-Sham sont résolues de façon auto-cohérente pour obtenir la densité de l'état fondamental.

La forme exacte de la fonctionnelle $E_{KS}[(\vec{r})]$ et donc du potentiel $V_{xc}[n(\vec{r})]$ n'est pas connue et il faut faire des approximations pour lesquels le problème d'échange et de corrélation peut être résolu [13].

2.4.3 Décomposition numérique des équations de K-S

L'approche de Kohn et Sham conduit à un ensemble d'équations de Schrödinger à un électron appelé équations de Kohn-Sham.

$$\boldsymbol{\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext}(\vec{r}) + V_c\big(n(\vec{r})\big) + V_{xc}[n(\vec{r})]\right]\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r})} \qquad (15)$$

Ceci doit être résolu numériquement dans un processus itératif. Pour pouvoir résoudre numériquement ces équations, un certain nombre d'approximations doivent être considérées. Klaus Capelle identifie trois types différents d'approximations globalement distinguables dans la DFT.

La première est purement conceptuelle et concerne l'interprétation des valeurs obtenues après résolution, reflétant la signification physique des valeurs plutôt qu'une approximation exacte.

La seconde approche est "technique" et traite des décisions prises pour simplifier la résolution d'équations. Il s'agit essentiellement de sélectionner des fonctions de base et de réduire le nombre d'électrons pris en compte dans le calcul (c'est-à-dire en utilisant des pseudo-potentiels).

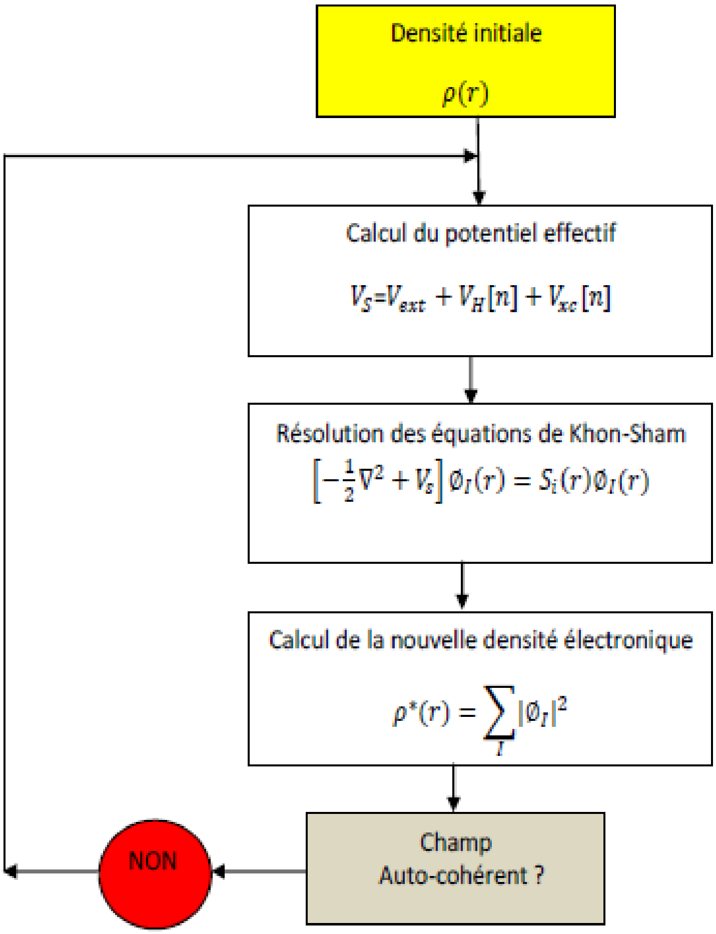


Figure 1 : cycle auto-cohérant de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.5 Traitement de l'échange et de la corrélation

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) développée par Walter Kohn et Lu Sham, l'objectif principal est de décrire le comportement des électrons dans un système en termes de la densité électronique. Cependant, un élément clé de la DFT est la fonctionnelle d'échange-corrélation (E_{xc}), qui représente les interactions électroniques d'échange et de corrélation qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle se manifeste sous forme d'une fonction mathématique qui permet de saisir ces interactions électroniques manquantes et se compose de deux parties principales : l'échange, qui est associé au respect du principe d'antisymétrie des fonctions d'onde électroniques et qui décrit

comment les électrons ont tendance à éviter d'occuper le même espace quantique conformément au principe de Pauli, et la corrélation, qui tient compte des interactions électroniques plus complexes que l'échange ne peut pas expliquer de manière simpliste.

En DFT, le défi majeur réside dans la recherche d'une forme appropriée pour la fonctionnelle E_{xc} qui soit à la fois précise et réalisable numériquement. Étant donné que la forme exacte de cette fonctionnelle est généralement inconnue, de nombreuses approximations ont été développées pour la représenter. Ces approximations varient en termes de complexité et de précision

Parmi les approximations couramment utilisées, on trouve la DFT de la densité locale (LDA - Local Density Approximation) et la DFT de la densité généralisée (GGA - Generalized Gradient Approximation), entre autres. Ces approximations se basent sur des considérations liées à la densité électronique locale et aux gradients de densité.

En définitive, le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend du système sous investigation et des compromis entre précision et coût de calcul. Les chercheurs s'efforcent constamment de développer de nouvelles approximations et de meilleures fonctionnelles pour mieux décrire les systèmes chimiques et électroniques complexes. Cette évolution constante de la DFT est cruciale pour la compréhension et la modélisation précise de la structure électronique des matériaux et des molécules, ainsi que pour la prédiction de leurs propriétés physiques et chimiques.

2.6 Différentes approximations utilisées en DFT

2.6.1 Approximation de la densité locale LDA

La densité locale (LDA) est en effet l’une des approximations les plus simple pour représenter les énergies d'échange et de corrélation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle est basée sur l'idée d'un gaz d'électrons homogène, qui suppose que la densité électronique en un point donné de l'espace dépend uniquement de la densité électronique locale en ce point. La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} peut être approchée sous la forme :

$$\boldsymbol{E_{XC}^{LDA}}[\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})] = \int \boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\varepsilon_{XC}}(\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r}))\boldsymbol{dr} \qquad (16)$$

Tel que :

$\varepsilon_{XC}[\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})]$: est l’énergie d’échange et de corrélation par particules d’un gaz d’électrons homogène de densité$\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$, elle peut être décomposée en contributions d’échange $\varepsilon_{\mathrm{x}}(n)$ et de corrélation $\varepsilon_{\mathrm{c}}(n)$ comme suit :

$$\left(\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})\right) = \boldsymbol{\varepsilon_X} + \boldsymbol{\varepsilon_C}\left(\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})\right) \tag{17}$$

L’échange peut être calculé analytiquement et la corrélation n’a pas une expression analytique, elle peut être obtenue avec la méthode Monte et Carlo. L'approximation de la densité de spin localisée (LSDA) est une extension de l'approximation de la densité locale (LDA) qui prend en compte le spin des électrons. Dans la LSDA, la densité de charge électronique est décomposée en deux termes : la densité de charge des électrons "up" (ou de spin "↑") et la densité de charge des électrons "down" (ou de spin "↓"). Cette décomposition permet de traiter explicitement les électrons de spin opposé, en prenant en compte les effets de la polarisation de spin. Cela signifie que la densité électronique totale est décomposée en deux termes :

$$\boldsymbol{n(r)} = \boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})\uparrow + \boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})\downarrow \tag{18}$$

et l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient :

$$\boldsymbol{E_{XC}^{LSDA}}(\boldsymbol{n}\uparrow, \boldsymbol{n}\downarrow) = \int \boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\varepsilon_{XC}}(\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})\uparrow, \boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})\downarrow)\boldsymbol{dr} \tag{19}$$

Bien que l'approximation LDA soit simple et économique en termes de calcul, elle ne définit pas complètement les effets de corrélation électronique non locale, ce qui peut conduire à des inexactitudes dans les calculs des propriétés électroniques des systèmes. Généralement (la LDA, surestime le gap électronique (40-50 %) mais sous-estime le paramètre de maille. Par conséquent, des approximations plus complexes, telles que les approximations de la densité locale généralisée (GGA) ou les méthodes hybrides, ont été développées pour améliorer la précision des calculs DFT dans une variété de systèmes chimiques et physiques.

2.6.2 Approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation du gradient généralisé (GGA, pour Generalized Gradient Approximation) est une amélioration de l'approximation de la densité locale. Contrairement à la LDA, qui ne tient compte que de la densité électronique locale $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$, la GGA prend en compte les gradients de densité électronique (∇n(r)), c'est-à-dire les premières dérivées

spatiales de la densité électronique, ce qui signifie que la fonctionnelle d'échange-corrélation prend la forme générale suivante :

$$\boldsymbol{E_{xc}^{GGA}}\,[\boldsymbol{n}\,(\boldsymbol{r})] = \int \boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})\;\boldsymbol{\varepsilon_{xc}^{GGA}}\,[\,\boldsymbol{n}\,(\boldsymbol{r})\,, \nabla\mathbf{n}\,(\mathbf{r})\,]\,\boldsymbol{dr} \qquad (20)$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\,n(r), \nabla\mathrm{n}\,(\mathrm{r})\,]$: Les fonctionnelles d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$et de son gradient $\nabla\,\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$.

Dans le cas de spin polarisé [14] :

$$\boldsymbol{E_{xc}^{GGA}}\left[\boldsymbol{n}^{\uparrow}\,(\vec{\boldsymbol{r}}), \boldsymbol{n}^{\downarrow}\,(\vec{\boldsymbol{r}})\right] = \int \boldsymbol{n}\,(\vec{\boldsymbol{r}})\;\boldsymbol{\varepsilon_{xc}^{GGA}}\left[\,\boldsymbol{n}^{\uparrow}\,(\vec{\boldsymbol{r}}), \boldsymbol{n}^{\downarrow}\,(\vec{\boldsymbol{r}})\,, \nabla\mathbf{n}^{\uparrow}\,(\vec{\boldsymbol{r}}), \nabla\mathbf{n}^{\downarrow}\,(\vec{\boldsymbol{r}})\,\right] \boldsymbol{d\vec{r}} \qquad (21)$$

Les fonctionnelles GGA présentent une diversité de paramètres Les plus couramment utilisés sont ceux développés par Becke [15], Perdew et Wang [16] et les plus renommés sont ceux de Perdew, Burke et Enzerhoft [17]. Cependant, il est important de noter que, même si en général les fonctionnelles GGA améliorent la précision par rapport à la LDA, elles ne la surpassent pas systématiquement. Le choix entre ces fonctionnelles dépend des propriétés spécifiques que l'on souhaite calculer et du système étudié.

Il est également crucial de garder à l'esprit que, bien que les fonctionnelles GGA donnent généralement de meilleurs résultats que la LDA, elles présentent encore des limitations, notamment en ce qui concerne la prédiction de la bande interdite dans les matériaux isolants et semi-conducteurs, pour lesquels elles ont tendance à sous-estimer la largeur de la bande interdite. En outre, les systèmes caractérisés par une forte corrélation électronique, tels que ceux des 'électrons d ou f, sont souvent mal décrits par les fonctionnelles GGA. Pour ces types de systèmes, des approches plus avancées comme la DFT+U, les méthodes hybrides, ou d'autres techniques de modélisation électronique peuvent être nécessaires pour obtenir une description précise.

2.6.3 Approximation PBEsol

L'approximation PBEsol est une modification spécifique de la fonctionnelle PBE conçue pour mieux traiter les propriétés structurales des solides. L'acronyme "sol" dans PBE-sol signifie "Solid," ce qui indique son application principale aux systèmes cristallins et aux solides. Ce fonctionnel est particulièrement efficace pour la description des constantes de réseau, des modules élastiques et des propriétés structurales de manière générale.

Les avantages de PBEsol par rapport à la PBE standard résident dans sa meilleure capacité à décrire les propriétés structurales des solides, en particulier pour les métaux de

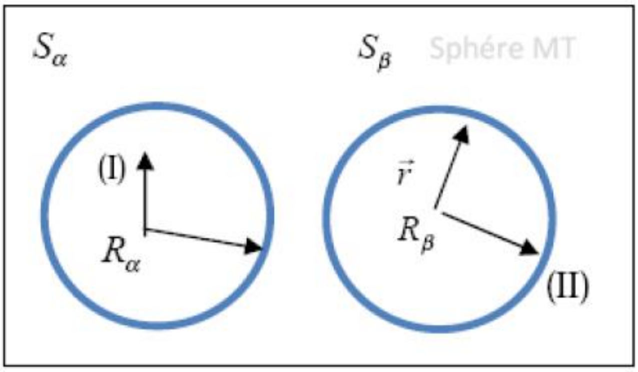
transition et les semi-conducteurs. Cette amélioration provient d'ajustements spécifiques apportés aux paramètres de la fonctionnelle, ce qui permet une meilleure représentation des liaisons métalliques et des comportements structuraux associés

2.7 Méthodes de premier principe

2.7.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées (APW, Augmented Plane Waves) est introduite par John C. Slater [18] en 1937. C'est une approche importante pour résoudre les équations de Kohn-Sham dans le contexte de la modélisation des structures cristallines.

La méthode APW divise la cellule unitaire d'un cristal en deux types de régions distinctes : Des régions atomiques sphériques centrées sur chaque site atomique à l'intérieur de chaque région atomique, les fonctions d'ondes électroniques sont représentées par des solutions radiales à l'équation de Schrödinger, pour chaque atome. Une région en dehors des régions atomiques sphériques appelée région interstitielle. Les fonctions de bases sont dans ce cas des ondes planes [19].



.

Figure 2 : représentation du Potentiel Muffin-Tin

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par une fonction d'onde qui prend la forme :

$$\boldsymbol{\varphi(r)} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \, e^{i\,(\vec{G}+\vec{K})\,\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{l,m} \, U_l\,(\vec{r})\, Y_{l,m}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{Bmatrix} \qquad (22)$$

Où Ω : Est le volume de la maille unitaire.

C_G , $A_{l,m}$: sont les coefficients du développement des ondes planes.

$Y_{l,m}(\vec{r})$: Les harmoniques sphériques.

$\vec{G}$: Le vecteur du réseau réciproque.

$\vec{K}$: Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouin.

$U_l\ (\vec{r})$: La solution radiale de l'équation :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l\,(l+1)}{r^2} + V\,(\vec{r}) - E_l\right] r\, U_l\,(\vec{r}\,, E_l) = 0 \quad (23)$$

L'approximation "Muffin-Tin" est utilisée pour générer ces fonctions, ce qui signifie que le potentiel est supposé être à symétrie sphérique à l'intérieur de chaque sphère atomique mais constant à l'extérieur. Dans la région (I), des fonctions atomiques sont utilisées, contrairement dans la région (II), ce sont des ondes planes (II). Chaque onde plane est complétée par des ondes partielles atomiques correspondantes, c'est-à-dire des solutions de type atomique approprié à l'intérieur de chaque sphère atomique composée d'une fonction radiale multipliée par des harmoniques sphériques [20].

La méthode des ondes planes augmentées (APW) a ses avantages mais présente également des inconvénients, notamment en ce qui concerne la continuité, et le temps de calcul. La discontinuité entre les régions (I) et (II) peut poser des problèmes, en particulier lors du calcul des propriétés électroniques à travers la surface de Brillouin. De plus la recherche de la fonction de direction doit être trouvée pour chaque valeur d'énergie et peut nécessiter un temps de calcul considérable. Pour remédier à certains de ces problèmes, plusieurs modifications de la méthode APW sont apportées. L'une de ces modifications a été proposée par Anderson [21] et connue sous le nom de " ondes planes augmentés et linéarisés " (LAPW Linear Augmented Plane Waves.)

2.7.2 Méthode APW+LO

La dépendance de toutes les fonctions de base à l'énergie était le problème avec la méthode APW. Récemment, Sjösted et al [22] ont proposé une approche différente qu'ils ont appelé la méthode (APW+LO). L'ensemble des fonctions de base de cette méthode est indépendant de l'énergie et a toujours la même taille que la méthode elle-même APW. En ce sens, APW+LO combine les avantages de la méthode APW avec la méthode LAPW+LO.

Il existe deux types différents de fonctions d'onde dans l'ensemble des fonctions de base APW + LO. Les premières sont les ondes planes améliorées (APW), qui ont un ensemble fixe d'énergies E_L :

$$\boldsymbol{\varphi(r)} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \, e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{l,m} \, U_l(\vec{r}) \, Y_{l,m}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (24)$$

La deuxième classe de fonctions constitue les orbitales locales (LO) qui sont distinctes des orbitales de la méthode (LAPW+LO) et sont définies comme suit :

$$\boldsymbol{\varphi(r)} = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} [\, A_{l,m} \, U_l(\vec{r}) + B_{l,m} \, \dot{U}_l(\vec{r}) \,] \, Y_{l,m}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (25)$$

Dans un calcul, une base mixte (LAPW et APW+LO) peut être utilisée pour différents atomes et même différentes valeurs du nombre l. En fait, les orbitales convergent d'autant plus lentement que le nombre d'états planaires augmente (par exemple, les états de métaux de transition), ou les atomes avec une petite taille sphérique à la base (APW+LO) et le reste à une seule base (LAPW) [23].

2.7.3 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)

Au milieu des années 1970, Anderson, Koelling et Arbman ont développé des approches linéarisées afin de résoudre les problèmes associés à la méthode APW qui étaient dus à la dépendance énergétique de l'hamiltonien [24]. Marcus a également avancé l'hypothèse que les dérivés énergétiques du Muffin-Tin complétaient les fonctions de base inférieures.

La fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\boldsymbol{\varphi(r)} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \, e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} [\, A_{l,m} \, U_l(\vec{r}) + B_{l,m} \, \dot{U}_l(\vec{r}) \,] \, Y_{l,m}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (26)$$

Avec $\dot{U}_l(\vec{r}) = \frac{d\,U_l}{d\,E_l}$

Où : $A_{l,m}$ sont les coefficients correspondant à la fonction U_l

$B_{l,m}$ sont les coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l$ et sont de même nature que les coefficients$A_{l,m}$.

Les fonctions LAPW, tout comme la méthode APW, consistent en des ondes planes dans la zone interstitielle, mais elles sont particulièrement bien adaptées aux régions internes sphériques.

Les fonctions $U_l(\vec{r})$ sont définies de la même manière que la méthode APW, tandis que lafonction $\dot{U}_l(\vec{r})$ doit satisfaire aux critères suivants :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(\vec{r})-E_l\right]\dot{U}_l(\vec{r},E_l)=r\,U_l(\vec{r},E_l) \qquad (27)$$

La durée de calcul, cependant, elle est très efficace et offre une précision accrue.

2.7.4 Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW dans les orbitales locales nécessite de changer les orbitales de sa base en faisant usage d'une troisième catégorie de fonctions de base afin d'éviter l'utilisation de multiples fenêtres d'énergie. La gestion de toutes les bandes à travers une seule fenêtre d'énergie est l'idée principale. Singh [25] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales liées à deux énergies distinctes ainsi que la dérivation à partir de l'énergie d'une de ces fonctions, ce qui conduit à la méthode suivante : (LAPW+LO)

$$\varphi_{l,m}=[A_{l,m}U_l(\vec{r},E_{1,l})+B_{l,m}\dot{U}_l(\vec{r},E_{1,l})+C_{l,m}\dot{U}_l(\vec{r},E_{2,l})]\,Y_{l,m}(\vec{r}) \quad r<R_\alpha \qquad (28)$$

Où,

Les coefficients $C_{l,m}$ sont de la même nature que les coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ qui sont précédemment définis. Cette modification contribue également à réduire les erreurs de calcul pour les bandes de conduction et de valence.

2.7.5 Méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plan Waves) fournit une base plus précise pour le calcul des structures de bande des réseaux cristallins. Cette méthode maintient la division de l'espace en deux zones : la sphère Muffin-Tin et la région interstitielle. Selon la méthode FP-LAPW, les fonctions fondamentales dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques et leurs dérivées par rapport à l'énergie [26].

Voici des exemples de la façon dont les fonctions radiales peuvent être développées en fonction de la dérivation d'énergie :

$$U_l(\vec{r},E)=U_l(\vec{r},E)+(E-E_l)\,\dot{U}_l(\vec{r},E)+O(\vec{r},E)^2 \qquad (29)$$

Avec : $O(\vec{r},E)^2$ est l'erreur quadratique commise.

Les fonctions fondamentales de cette méthode sont construites en deux étapes cruciales :

- Détermination des fonctions radiales et leurs dérivées.

- Détermination des coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ qui satisfont aux conditions aux limites.

Aucune estimation n'est faite pour la forme du potentiel ou la densité de charge lors de l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéaire avec potentiel total (FP-LAPW). Ils sont plutôt développés comme des harmoniques sphériques dans chaque sphère atomique et sous forme de série de Fourier dans la région interstitielle. C'est précisément pourquoi on l'appelle "Full-Potential". Cette méthode assure ainsi la continuité de potentiel à la surface de la sphère MT et se développe de la manière suivante :

$$\mathbf{V}\,(\mathbf{r}) = \begin{Bmatrix} \sum_{\vec{\mathbf{k}}} \mathbf{V_k}\, \mathbf{e^{ikr}} & \mathbf{r} < \mathbf{R_\alpha} \\ \sum_{\mathbf{l,m}} \mathbf{V_{l,m}}\, \mathbf{Y_{l,m}}\, (\mathbf{r}) & \mathbf{r} > \mathbf{R_\alpha} \end{Bmatrix} \tag{30}$$

De la même manière, la densité électronique est développée sous la forme :

$$\boldsymbol{n}\,(\boldsymbol{r}) = \begin{Bmatrix} \sum_{\vec{k}} \boldsymbol{n_k}\, \boldsymbol{e^{ikr}} & \boldsymbol{r} < \boldsymbol{R_\alpha} \\ \sum_{l,m} \boldsymbol{n_{l,m}}\, \boldsymbol{Y_{l,m}}\, (\boldsymbol{r}) & \boldsymbol{r} > \boldsymbol{R_\alpha} \end{Bmatrix} \tag{31}$$

La méthode FP-LAPW est en effet une approche largement utilisée pour simuler les propriétés électroniques des matériaux sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est appréciée pour sa capacité à fournir des résultats précis en prenant en compte la structure électronique des matériaux de manière très détaillée.

2.8 Wien2k

Le programme de simulation Wien2k est en une contribution importante à la recherche en physique de la matière condensée et à la simulation des propriétés électroniques des matériaux. Il a été à l'origine de sa création développée par Karlheinz Schwartz et Peter Blaha à l'Institut de chimie des matériaux de l'Université technique de Vienne (Autriche). Sa première version est distribuée en 1990, par la suite, des versions améliorées ont été publiées sous les noms de Wien93, Wien95 et Wien97, en fonction de leur date de sortie. Wien2k est utilisé avec succès dans divers domaines, notamment pour étudier les gradients de champ électrique [28, 29], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces de métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques [31] et même les molécules [32].

Wien2k est écrit en FORTRAN90 conçu pour fonctionner sur des systèmes d'exploitation de type UNIX, tels que Linux, qui est une variante d'UNIX adaptée aux

ordinateurs personnels équipés de processeurs Intel. Ce logiciel est constitué de plusieurs programmes indépendants qui permettent d'effectuer des calculs de structures électroniques dans les solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Grâce à ce code, il est possible de calculer diverses propriétés des matériaux, notamment :

✓ La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons *X*.

✓ Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.

✓ Les gradients de champs électrique; les décalages isométriques, et les champs hyperfins.

✓ L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.

✓ Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons *X*.

✓ La polarisation des spins, les structures ferromagnétiques, antiferromagnétiques et d'autres, ainsi que le couplage spin-orbite

2.8.1 Algorithme du Wien2k

L'organigramme présenté dans la **Figure 3** illustre le fonctionnement et l'application de plusieurs programmes Wien2k. Lors de la phase d'initialisation d'un calcul, il est nécessaire d'exécuter plusieurs programmes auxiliaires mineurs qui génèrent des entrées pour les programmes principaux. La structure est définie dans le fichier cas.struct, situé dans un sous-répertoire correspondant à un cas spécifique de recherche.

La commande init-lapw, qui est une alternative pour l'initialisation, lance une série de programmes auxiliaires. Voici une description de certains de ces programmes :

NN : Ce programme calcule les distances entre les plus proches voisins afin de déterminer la valeur du rayon atomique sphérique.

LSTART : Il génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées lors du calcul de la structure de bande. Cela inclut la considération des états de cœur avec ou sans orbitales locales. LSTART est utilisé pour générer le potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY : Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Ce programme génère une densité de départ pour le cycle SCF (auto-cohérent) en superposant les densités atomiques générées dans LSTART. Le cycle SCF est ensuite initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Les étapes de ce cycle comprennent :

LAPW0 : Il génère le potentiel à partir de la densité calculée.

LAPW1 : Il calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Il calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres obtenus précédemment.

LCORE : Ce programme calcule les états de cœur et les densités correspondantes.

MIXER : Il mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

Ce processus itératif se poursuit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

En résumé, cet organigramme montre comment les différents programmes auxiliaires interagissent pour initialiser et exécuter les calculs dans Wien2k, en générant les potentiels, les densités et les structures nécessaires pour obtenir des résultats précis sur les propriétés électroniques et structurales des systèmes étudiés.

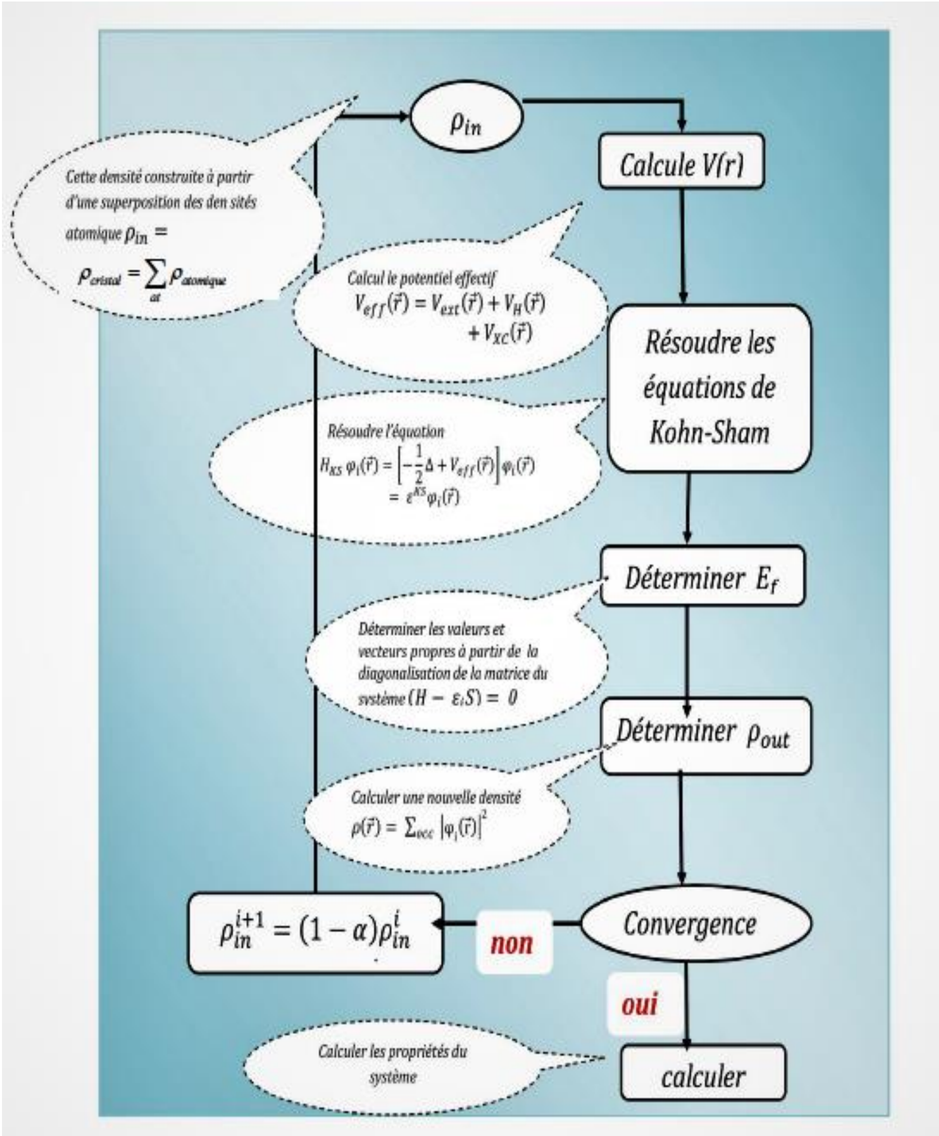


Figure 3 : organigramme des programmes du code Wien2K.

2.9 Conclusion

En théorie, les méthodes de calcul sont conçues pour permettre de calculer la réponse de n'importe quel système avec un niveau de précision souhaité, en respectant les principes fondamentaux de la théorie quantique. Cependant, le choix de la méthode appropriée est essentiel pour obtenir des résultats précis et efficaces. En fait, la variété des approches est si grande qu'il est crucial de pouvoir sélectionner la ou les approches les plus efficaces pour résoudre correctement et dans des conditions idéales un problème particulier.

Références

[1] Born, M., et al. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen der Physik, 87(12), 457.

[2] Hartree, D. R. (1928). Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24(1), 89.

[3] Schrödinger, E. (1926). Annalen der Physik, Vierte Folge. Band 80, 437–490.

[4] Born, M., et al. (1985). Zur Quantentheorie der Molekeln. In Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten (pp. 216-246). Springer, Berlin, Heidelberg.

[5] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, 61(1), 126-148.

[6] Hartree, D. R. (1928). Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24(1), 89-110.

[7] Thomas, L. (1927). Proceedings of the Royal Society of London, 114(768), 561–576.

[8] Fermi, E. (1928). Zeitschrift für Physik, 48(1), 73-79.

[9] Dirac, P. A. (1930).. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26(3), 376-385.

[10] Hohenberg, P., et al. (1964).. Physical Review, 136(3B), B864.

[11] Kohn, W., et al. (1965). Physical Review, 140, A1133.

[12] Hohenberg, P., et al. (1964). Physical Review, 136(3B), B864.

[13] Schwarz, K. (2003). Journal of Solid State Chemistry, 176(2), 319-328.

[14] Song, K., et al. (2013). Journal of Alloys and Compounds, 551, 118-124.

[15] Becke, A. D. (1988). Physical Review A, 38, 3098.

[16] Wang, Y., et al. (1992). Physical Review B, 45, 13298.

[17] Perdew, J. P., et al. (1996). Physical Review Letters, 77, 3865.

[18] Slater, J. C. (1937). Physical Review, 51, 846-851.

[19] Schwarz, K. (2002). From APW to LAPW to (L)APW+lo.

[20] Blaha, P., et al. (2020). The Journal of chemical physics, 152(7).

[21] Krogh Anderson, O. (1975). Physical Review B, 12(8), 3060-3083.

[22] Sjösted, E., et al. (2000). Solid State Commun. 114, 15.

[23] Madsen, G. H. K.,et al.. (2001). Phys. Rev. B, 64, 195134.

[24] Koelling, D. D., et al. (1975). Phys. F Met. Phys, 5, 2041-2054.

[25] Singh, D. J. (1991). Phys. Rev. B, 43, 6388.

[26] Krogh A., O. (1975). Physical Review B, 12(8), 3060-3083.

[27] Blaha, P., et al. (1997). WIEN97. Technical University, Vienna.

[28] Blaha, P., et al. (1989). Hyperfine Interact. 52, 153.

[29] Dufek, P., et al. (1995). Phys. Rev. Lett. 75, 3545.

[30] Schwarz, K., et al. (1990). Phys. Rev. B, 42, 2051.

[31] Winkler, B., et al. (1996). Am. Mineral. 81, 545.

[32] Kohler, B., et al. (1995). Phys. Rev. Lett. 74, 1387.

Chapitre 3

Effets du dopage des métaux de transition (Ag, Cu, Mo, W, Pd et Pt) sur les propriétés structurales magnétiques et électroniques de CeO_2

Table des matières

3.1. Introduction

L'étude des propriétés des oxydes dopés est un domaine de recherche très actif en science des matériaux, avec un intérêt particulier pour les oxydes métalliques à large gap. Ces matériaux présentent des propriétés physiques et chimiques uniques qui peuvent être adaptées pour diverses applications, telles que la catalyse, la spintronique et les dispositifs optiques.

Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur l'investigation de l'oxyde de cérium (CeO_2) pur et dopé avec des métaux de transition, tels que (Ag, Cu, Mo, W, Pd et Pt). À l'aide de simulations ab-initio qui s'appuient sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant le code Wien2k, nous avons scruté les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de CeO_2 dopé à deux concentrations distinctes, à savoir 25% et 12.5%. Notre intérêt s'est porté sur l'influence du dopage sur des aspects, tels que la configuration cristalline, la génération de moments magnétiques, la largeur de la bande interdite et la répartition de la densité des états électronique.

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre les effets du dopage des métaux de transition sur les propriétés de CeO_2, afin de concevoir des matériaux avec des propriétés adéquates pour des applications spécifiques.

3.2 Détails de calculs

La modélisation numérique actuelle des matériaux, en particulier dans le cadre des calculs de premiers principes, s'appuie sur une variété de techniques théoriques et informatiques. Ce qui les relie toutes, c'est qu'elles sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. Dans cette étude, les calculs sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées à plein potentiel (linéaire) (FP-LAPW), telles qu'implémentées dans le package Wien2k [2]. Nous avons commencé par calculer les propriétés structurales de CeO_2 pur en utilisant différentes approximations de la fonctionnelle de la densité. Nous avons considéré les approximations LDA (Local Density Approximation), GGA (Generalized Gradient Approximation), WC-GGA (Wu-Cohen Generalized Gradient Approximation) et PBEsol-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof with Solvation) [3,4,5,6]. La GGA (Generalized Gradient Approximation) est une méthode qui prend en compte la densité de charge électronique et le gradient de cette densité. La LDA est une approximation plus simple qui ne prend n'en compte que la densité de charge électronique locale pour calculer les énergies électroniques. Cette approximation est moins précise que les méthodes GGA et PBE-

sol, mais elle est plus rapide et plus facile dans les calculs. La WC-GGA est une amélioration de la GGA qui prend en compte les corrélations électrons-électrons et les interactions électroniques à courte distance. Cette approximation est plus précise que la GGA pour les systèmes fortement corrélés et les métaux de transition. La PBEsol inclut les effets de solvatation dans les calculs de structure électronique. L'objectif était d'évaluer la sensibilité des résultats aux différentes approximations. On calcule ensuite la stabilité magnétique, les propriétés électroniques et optiques de CeO2 pur en utilisant l'approximation PBEsol.

Dans la suite de l'étude de CeO_2 dopé, nous avons opté pour l'utilisation de l'approximation PBEsol-GGA. Cette décision découle de l'efficacité de cette fonctionnelle dans la prédiction des propriétés structurales. La fonctionnelle PBEsol est connue pour fournir une bonne description des interactions électroniques au sein des systèmes dopés, ce qui en fait un choix appropriée pour nos calculs. Par ailleurs, l'utilisation cohérente de cette même fonctionnelle simplifie la comparaison entre les résultats obtenus pour CeO_2 pur et dopé.

Afin de déterminer la stabilité structurale sous pression hydrostatique, ainsi que les propriétés magnétiques et électroniques (y compris la structure de bande et la densité d'états) de composés de $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (où TM représente Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt et x prend les valeurs 0.25 et 0.125), une approche théorique approfondie est essentielle. Pour ce faire, nous avons étudié la cellule unitaire de CeO_2, composée de 3 atomes, ainsi que des supercellules avec des configurations (1×1×1) et (2×2×2) pour prédire la structure la plus stable.

Il est essentiel de noter que le choix de certains paramètres revêt une importance cruciale dans tous les calculs ab-initio afin d'obtenir des résultats fiables. Nous avons effectué des tests de convergence pour déterminer les valeurs optimales du rayon de coupure ($R_{mt} \times k_{max}$) et du nombre de points spéciaux (Nkpt) utilisés pour l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin.

Pour obtenir une structure géométriquement optimisée et des calculs de propriétés électroniques, un échantillonnage de points k de Monkhorst-Pack de 10×10×10 est utilisé. Les fonctions d'onde des électrons de valence à l'intérieur des sphères muffin-tin sont développées en termes d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max} = 10$. Les valeurs appropriées des sphères muffin-tin (R_{MT}) pour Ag, Cu, Mo, W, Pd et Pt sont respectivement de 2.25, 2.27, 2.20, 2.25, 2.25 et 2.30 Bohr. La convergence des valeurs propres d'énergie est contrôlée par le paramètre de coupure des ondes planes $K_{max} \times R_{MT} = 7$. Les critères de convergence pour les calculs auto-cohérents, sélectionnés pour l'optimisation géométrique et le calcul de la bande interdite, sont

pris comme suit : lorsque la différence d'énergie totale est inférieure à 10^{-4} eV/atome et que l'intégration de la différence absolue de densité de charge entre les itérations consécutives est inférieure à 0.001 Coulomb/unité de formule, respectivement.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Etude de CeO_2 pur

3.3.1.1 Propriétés structurales

La structure cristalline de l'oxyde de cérium, CeO_2, appartient à une classe commune aux oxydes métalliques, connue sous le nom de fluorine. Sous des conditions standard, CeO_2 adopte la structure fluorite, similaire à celle du CaF_2 avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [7], qui correspond à un réseau cubique à faces centrées (CFC). Les atomes de cérium occupent les coins du cube, tandis que les atomes d'oxygène sont situés au centre de chaque face du cube. La structure fluorine de CeO_2 présente un nombre de coordination huit pour les atomes de cérium et les atomes d'oxygène. Cela signifie que chaque atome de cérium est entouré de huit atomes d'oxygène voisins, chaque atome d'oxygène est entouré de huit atomes de cérium voisins. Cette disposition cristallographique confère des propriétés uniques au CeO_2, notamment la capacité de stockage d'oxygène et des propriétés catalytiques [8,].

Pour calculer les paramètres structuraux optimisés de CeO_2 pour différentes approximations, la constante de réseau d'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B_0) et son volume (V) sont ajustées avec l'équation d'état de Birch Murnaghan [9] pour interpoler ces valeurs. Cette équation d'état est formulée de la manière suivante :

$$\mathbf{E_{TOT}(V) = E_0\,(V) + \frac{B_0V}{B\prime(B'-1)}\left[B\left(1-\frac{v_0}{V}\right)+\left(\frac{v_0}{V}\right)^{B'}-1\right]} \quad (1)$$

Où :

E_0 : L'énergie de l'état fondamental.

V_0 : est le volume à l'état fondamental

Le **Tableau 1** récapitule les résultats obtenus, de l'optimisation de la structure cristalline, de CeO_2, en mettant en regard les valeurs expérimentales disponibles de la littérature ainsi que les données théoriques. Ceci permet une éventuelle comparaison entre les deux ensembles de données.

Tableau 1 : paramètres structuraux à l'équilibre (Volume (u.a^3), module de compressibilité B_0, sa dérivée B' (Pa) et paramètre du réseau a_0(Å)) calculés par différentes approximations de CeO_2 pur.

Approximations	V_{min}	B_0(Pa)	**B'**	$a_{optimisé}$ (Å)
LDA	**262.2693**	**202.9587**	**4.8581**	**5.3771**
PBE-GGA	**277.2536**	**176.3033**	**4.3141**	**5.4775**
WC-GGA	**268.68**	**190.1834**	**4.5211**	**5.4204**
PBEsol	**268.1601**	**190.9928**	**4.0355**	**5.4169**
Exp	**–**	**220[11], 230[12] 236[10]**	**–**	**5.411[10],11] 5.406[12]**
Autres calculs	**–**	**210.1[15]],184[13] 201[16],187[14]**	**4.4[15], 4.2[13]**	**5.41[13], 5.48[14], 5.366[15],5.39[16]**

Il est notable que les méthodes LDA, WC-GGA et PBEsol donnent des valeurs de V_{min} et a_0 sensiblement plus basses par rapport à la méthode GGA. Ceci suggère que ces trois méthodes surpassent la méthode GGA en termes de précision pour la prédiction des propriétés structurales de CeO_2 pur. Les valeurs du module de compressibilité (B_0) sont les plus élevées pour la méthode LDA, ce qui indique que cette méthode prédit une structure plus rigide par rapport aux autres méthodes, celles-ci en revanche, prédissent des structures plus souples. La méthode PBE-sol prédit une structure plus facile à déformer sous contrainte de cisaillement, alors que les méthodes PBE-GGA, WC-GGA et LDA, prédissent des structures plus résistantes à la déformation sous contrainte de cisaillement.

En somme, les résultats présentés dans le **Tableau 1** indiquent que les méthodes de calcul plus avancées, telles que WC-GGA et PBEsol offrent une meilleure précision que les méthodes plus simples comme la LDA et la GGA pour la prédiction des propriétés structurales de CeO_2 pur. Cependant, il est important de noter que le choix de la méthode de calcul dépendra de la question de recherche et de la complexité du système étudié. Bien que ces résultats puissent orienter le choix de la méthode de calcul, il est fortement recommandé de valider les résultats par des expériences ou avec d'autres méthodes de calcul pour garantir leur précision.

3.3.1.2 stabilités magnétiques et propriétés électroniques

L'identification de la structure la plus stable de l'oxyde de cérium pur (CeO_2) revêt une importance cruciale dans la compréhension de ses propriétés magnétiques. Dans cette perspective, nous avons entrepris une étude des configurations magnétiques, notamment l'état non magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM). Les résultats, présentés dans **la Figure 1**, sont sans équivoque : l'état non magnétique s'avère être la configuration la plus stable pour le CeO_2. Cette conclusion est parfaitement concordante avec les observations expérimentales [13]. Ainsi, il est possible d'affirmer que CeO_2 pur est un matériau non magnétique [17], car il ne présente pas de moment magnétique intrinsèque significatif.

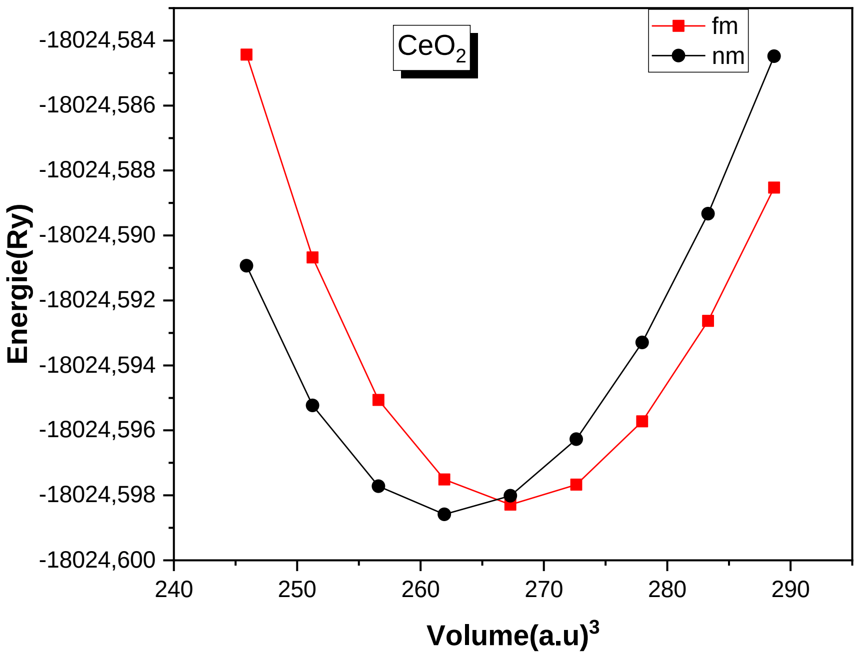


Figure 1 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CeO_2 pur dans la phase NM et FM.

L'étude des propriétés électroniques des matériaux est d'une grande importance, car elle nous permet de comprendre la nature des liaisons chimiques et des interactions électroniques qui se produisent entre les différents éléments constitutifs qui les composent.

3.3.1.2. a Structure de bandes

Dans un cristal, la structure de bandes électroniques résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Cette structure se compose d'une bande de valence, formée par les orbitales liantes et d'une bande de conduction, formée par les orbitales anti-liantes. Ces

deux bandes sont séparées par un intervalle d'énergie interdite appelé "gap" (Eg), qui représente la différence d'énergie absolue entre le niveau maximum de la bande de valence et le niveau minimum de la bande de conduction. Cette séparation entre la bande de valence et la bande de conduction est cruciale pour comprendre les propriétés électriques et conductrices des matériaux cristallins.

Selon le degré de remplissage des niveaux électroniques dans l'état fondamental, les cristaux peuvent être classés en métaux, semi-conducteurs ou isolants. Dans les semi-conducteurs, il existe deux types de gap : un gap direct, lorsque le niveau minimum de la bande de conduction et le niveau maximum de la bande de valence sont situés au même vecteur d'onde k, et un gap indirect, lorsque ces deux niveaux sont situés sur des vecteurs d'ondes k différents.

La **Figure 2** présente les structures de bandes calculées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à l'état fondamental. Les bandes de valence (VB) sont représentées par les bandes situées en dessous de la ligne pointillée, tandis que les bandes de conduction (CB) sont situées au-dessus de la ligne pointillée. Il est important de noter que les bandes VB et CB ne se chevauchent pas, ce qui indique la présence d'une bande interdite.

CeO_2 est un semi-conducteur à gap indirect de bande interdite est mesurée à environ 2.01 eV, ce qui est inférieur à la valeur expérimentale de 3 eV [18], mais cohérent avec les résultats théoriques précédents [19,20]. Les différences entre les calculs DFT et les valeurs expérimentales de la bande interdite des semi-conducteurs sont attribuées à la discontinuité de dérivation du potentiel d'échange-corrélation XC et à l'erreur d'auto-interaction.

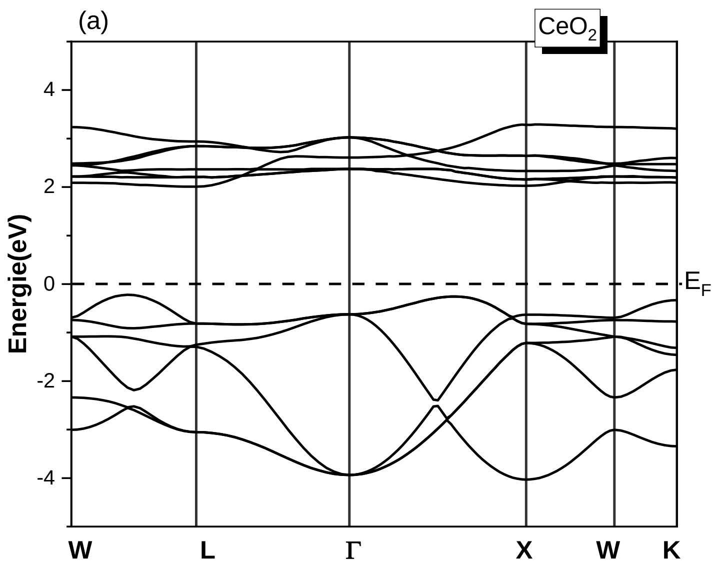


Figure 2 : structure de bandes de CeO_2 pur en utilisant l'approximation PBEsol.

3.3.1.2 b Densités d'états :

La densité d'états électroniques (DOS) est une quantité fondamentale en physique de la matière condensée. Elle représente la répartition des niveaux d'énergie disponibles pour les électrons dans un matériau solide. Cette information est essentielle pour comprendre les propriétés électroniques et de transport d'un matériau, ainsi que pour prédire comment il interagira avec la lumière (spectres de photoémission, réflexion, absorption, etc..). Par conséquent, l'obtention précise de la DOS est cruciale pour une analyse approfondie des caractéristiques électroniques des solides. En effet, lorsque l'on effectue des calculs théoriques pour des propriétés électroniques et de transport d'un solide, diverses quantités, telles que l'énergie électronique totale du matériau et la position du niveau de Fermi (E_F), nécessitent des calculs détaillés de la densité d'états électroniques (DOS). Pour mieux comprendre la contribution des différents états atomiques près du niveau de Fermi (E_F), il est courant de représenter ces informations à l'aide de graphiques appelés "PDOS" (Partial Density of States). Les densités d'états totales et partielles de CeO_2 pur projetées entre - 5 eV et 5 eV sont représentées sur la **Figure 3**. Sur la base de la densité totale d'état TDOS, les propriétés électroniques du CeO_2 sont liées aux orbitales Ce-4f et O-2p. Dans la BV, l'orbitale O-2p est dominante, tandis que dans la BC, l'orbitale Ce-4f est hybride avec l'orbitale O-2p.

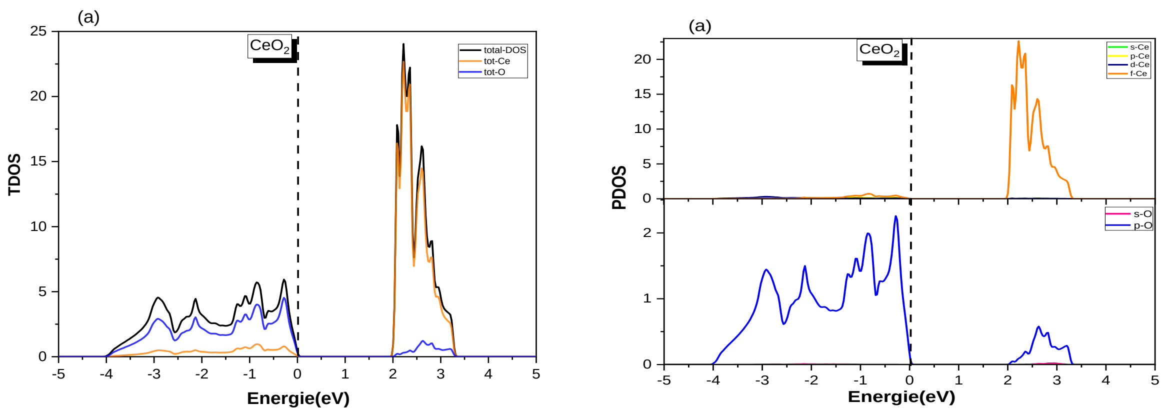


Figure 3 : densités d'états total et partiel de CeO_2 pur en utilisant l'approximation PBEsol

3.3.1.3 Propriétés optiques

La fonction diélectrique complexe peut être utilisée pour identifier la réaction optique du matériau au rayonnement électromagnétique incident ; elle est liée à la réponse des électrons après l'incidence des photons [21]. Cette fonction complexe est définie comme suit : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la constante diélectrique indique la pénétration de la lumière à travers un matériau, tandis que la composante imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique indique la quantité d'énergie absorbée par un champ électrique. Les transitions intrabandes et interbandes sont deux types de transitions liées à $\varepsilon(\omega)$. Le coefficient d'absorption peut également être déterminé directement en utilisant les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ [22]. Les caractéristiques optiques des matériaux ont une importance essentielle, car elles déterminent les performances du matériau dans le développement de dispositifs optoélectroniques. Par conséquent, les paramètres optiques, tels que la fonction diélectrique et le spectre d'absorption du CeO_2 pur, ont été calculés dans la gamme d'énergie de 0 à 6 eV, comme le montrent la **Figure 4 (a,b,c).** Ces calculs ont été obtenus en utilisant l'approximation PBEsol avec l'opérateur "scissor " de 0.9 eV, qui ajuste l'énergie de la bande interdite avec les données expérimentales.

Partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon 1$ est également connue sous le nom d'indice de réfraction. Elle décrit la réponse du matériau à un champ électrique dans la région de l'énergie que étudiée (0 à 6 eV). En général, $\varepsilon 1(\omega)$ est responsable de l'interaction entre la lumière incidente et le matériau.

Une valeur d' $\varepsilon1(\omega)$ élevée dans une plage d'énergie spécifique indique une forte réflexion de la lumière à ces énergies, ce qui peut correspondre à des bandes interdites ou à des transitions électroniques particulières dans le matériau.

La partie réelle de la fonction diélectrique est une mesure de la polarisation induite dans le CeO_2 pur en fonction d'un champ électrique appliqué extérieurement, comme le montre la **Figure 4.a**. La valeur de $\varepsilon_1(\omega)$ est positive, ce qui confirme le comportement semi-conducteur dans la gamme d'énergie de 0-6 eV.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon1$ atteint son maximum à une énergie de 3.23 eV. La constante diélectrique statique, $\varepsilon1(0)$, est déterminée en prenant la limite de la partie réelle de la fonction diélectrique à des fréquences proches de zéro, et sa valeur calculée pour le CeO_2 est de 6.55, ce qui montre un bon accord avec les autres valeurs expérimentales et théoriques [23, 24].

Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ est reliée à l'absorption de la lumière par le matériau. Elle indique à quelles énergies le matériau absorbe de l'énergie électromagnétique. Le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon2$ présente deux caractéristiques distinctes à environ 3.40 eV et 5.08 eV. Des travaux expérimentaux menés par Marabelli et Wachter [25] ont également mis en évidence un spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour le CeO_2, révélant une structure nette à environ 3.9 eV et une structure plus complexe près de 9 eV.

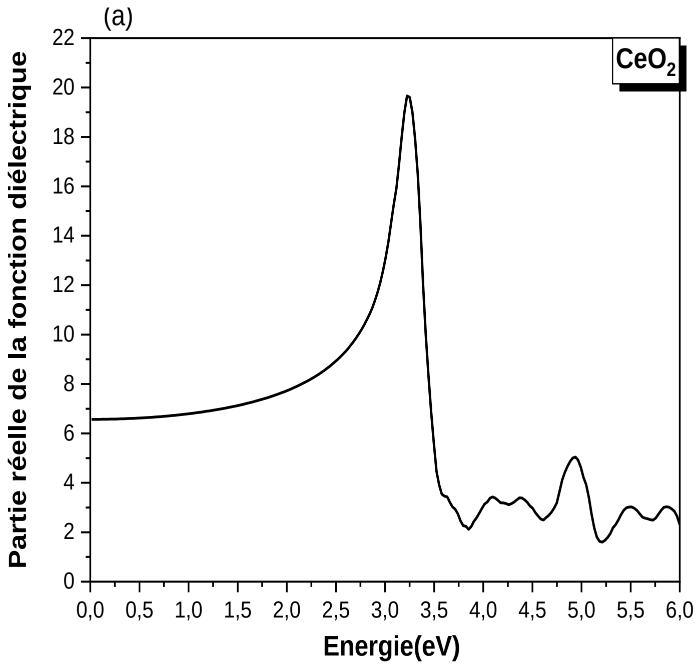
Spectre d'absorption

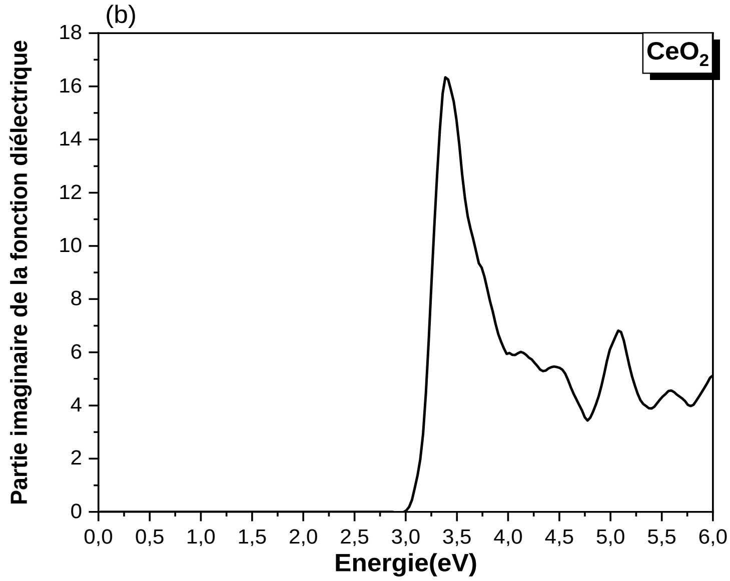
Le spectre d'absorption est une représentation graphique de la manière dont le matériau absorbe la lumière en fonction de l'énergie. Il est notable que la région de faible énergie ne présente pas d'absorption significative dans le spectre d'absorption du CeO_2 pur. L'absorption commence à se manifester à partir d'environ 3 eV, correspondant au gap entre les niveaux d'énergie des électrons associés à l'oxygène (2p) et ceux associés au cérium (4f). Plus précisément, le spectre d'absorption présente deux caractéristiques distinctes, l'une située à environ 3.51 eV et l'autre à environ 5.14 eV.

Ces structures d'absorption observées sont directement liées aux pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, qui, à leur tour, sont associées à des transitions

électroniques spécifiques. En d'autres termes, les énergies d'absorption correspondent aux énergies auxquelles les électrons dans le matériau subissent des transitions électroniques bien définies.

Il est également important de noter que l'absorption devient particulièrement élevée pour des photons dont l'énergie est supérieure à 3 eV, ce qui signifie que le matériau présente une forte absorption dans la région du domaine ultraviolet (UV) du spectre électromagnétique.





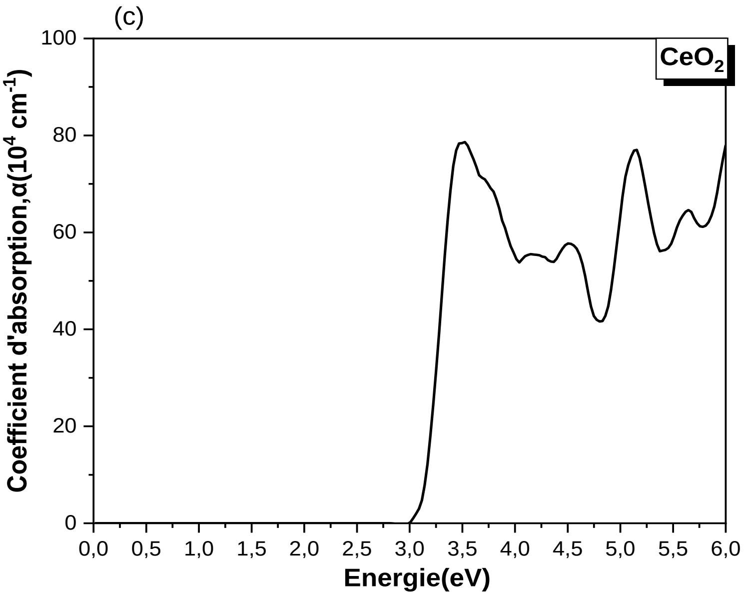


Figure 4 : a) partie réelle de la fonction diélectrique, b) partie imaginaire de la fonction diélectrique, c) absorption optique en fonction de l'énergie photonique (eV) de CeO_2 pur.

3.3.2 Etude des propriétés de $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt et x = 25%, 12.5%)

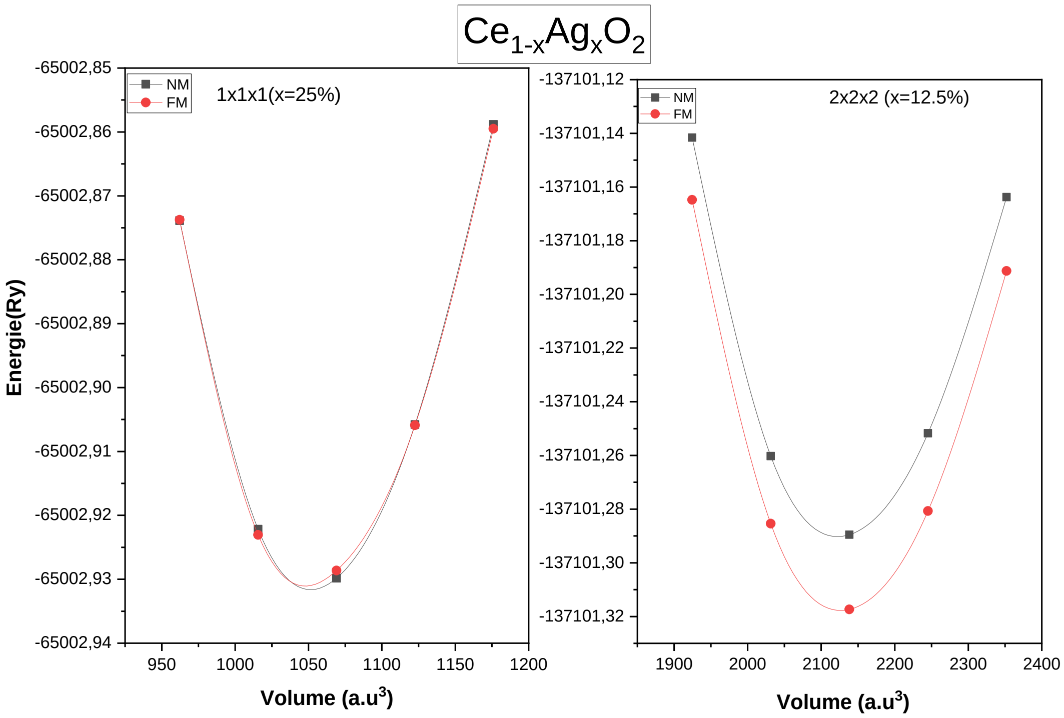
3.3. 2.1 Propriétés structurales

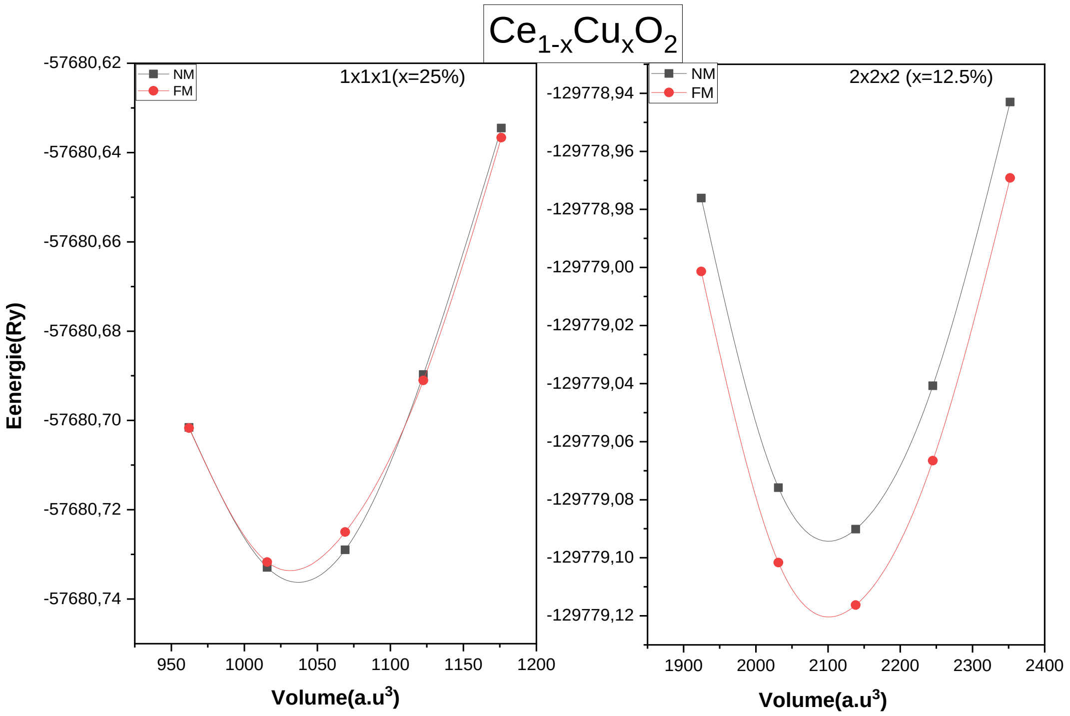
Dans cette partie, nous explorerons les paramètres structuraux optimisés des composés dopés $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) et (x = 25% et 12.5%), en utilisant la méthode PBEsol-GGA, qui s'est avérée plus précise que d'autres méthodes pour analyser les propriétés structurales du CeO_2. La **Figure 5** montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés de CeO_2dopé, dans les phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) pour les concentrations en dopants 25% et 12.5% respectivement.

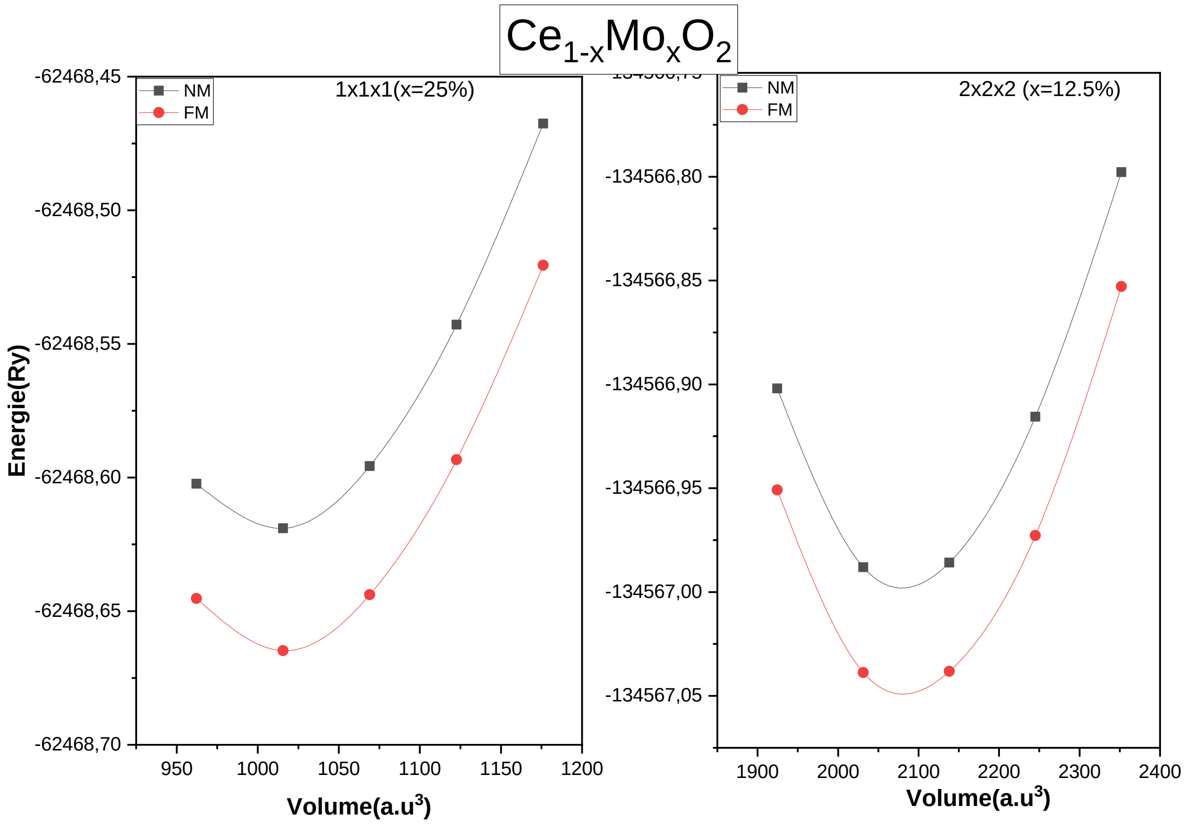
Cependant, l'ajout de métaux de transition à des taux de 25% et 12,5% change la stabilité de la structure et cause des changements importants dans l'énergie totale. Cette variation ouvre la voie à une nouvelle phase plus stable. En outre, l'incorporation de ces dopants peut influencer les propriétés magnétiques du matériau, qui peuvent être examinées dans les phases non magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM).

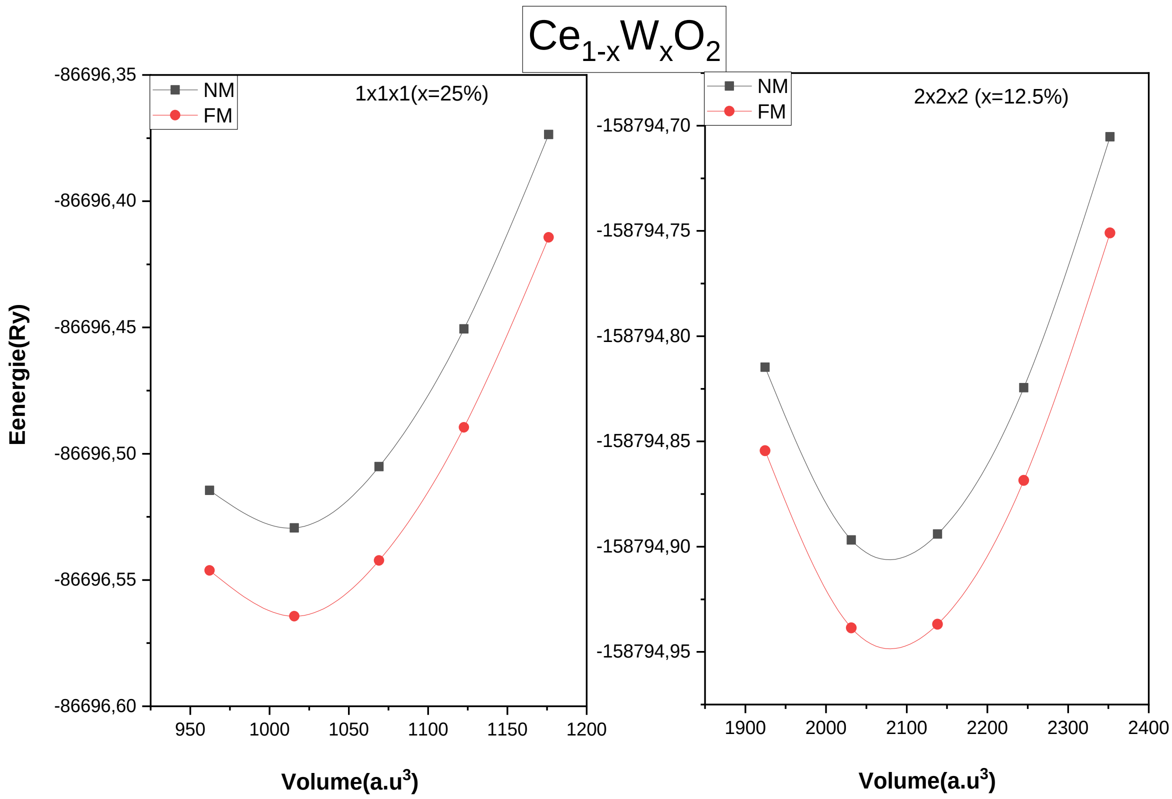
En examinant de plus près les courbes, il est clairement évident que, dans le cas des concentrations de 25 % en Ag, Cu, Pd et Pt, la phase non magnétique (NM) s'avère être la plus stable, car elle présente une énergie totale inférieure à l'état ferromagnétique (FM). En

revanche, pour tous les composés dopés à une concentration de 12.5 %, ainsi que pour CeO_2 dopé au Mo et au W à 25 %, l'état ferromagnétique (FM) est préférentiellement plus stable.






Ce1-xMoxO2
1x1x1(x=25%)
2x2x2 (x=12.5%)
NM
FM
Energie(Ry)
-62468,45
-62468,50
-62468,55
-62468,60
-62468,65
-62468,70
950
1000
1050
1100
1150
1200
Volume(a.u3)
-134566,80
-134566,85
-134566,90
-134566,95
-134567,00
-134567,05
1900
2000
2100
2200
2300
2400
Volume(a.u3)


Ce1-xWxO2
1x1x1(x=25%)
2x2x2 (x=12.5%)
NM
FM
Eenergie(Ry)
-86696,35
-86696,40
-86696,45
-86696,50
-86696,55
-86696,60
950
1000
1050
1100
1150
1200
Volume(a.u3)
-158794,70
-158794,75
-158794,80
-158794,85
-158794,90
-158794,95
1900
2000
2100
2200
2300
2400
Volume(a.u3)

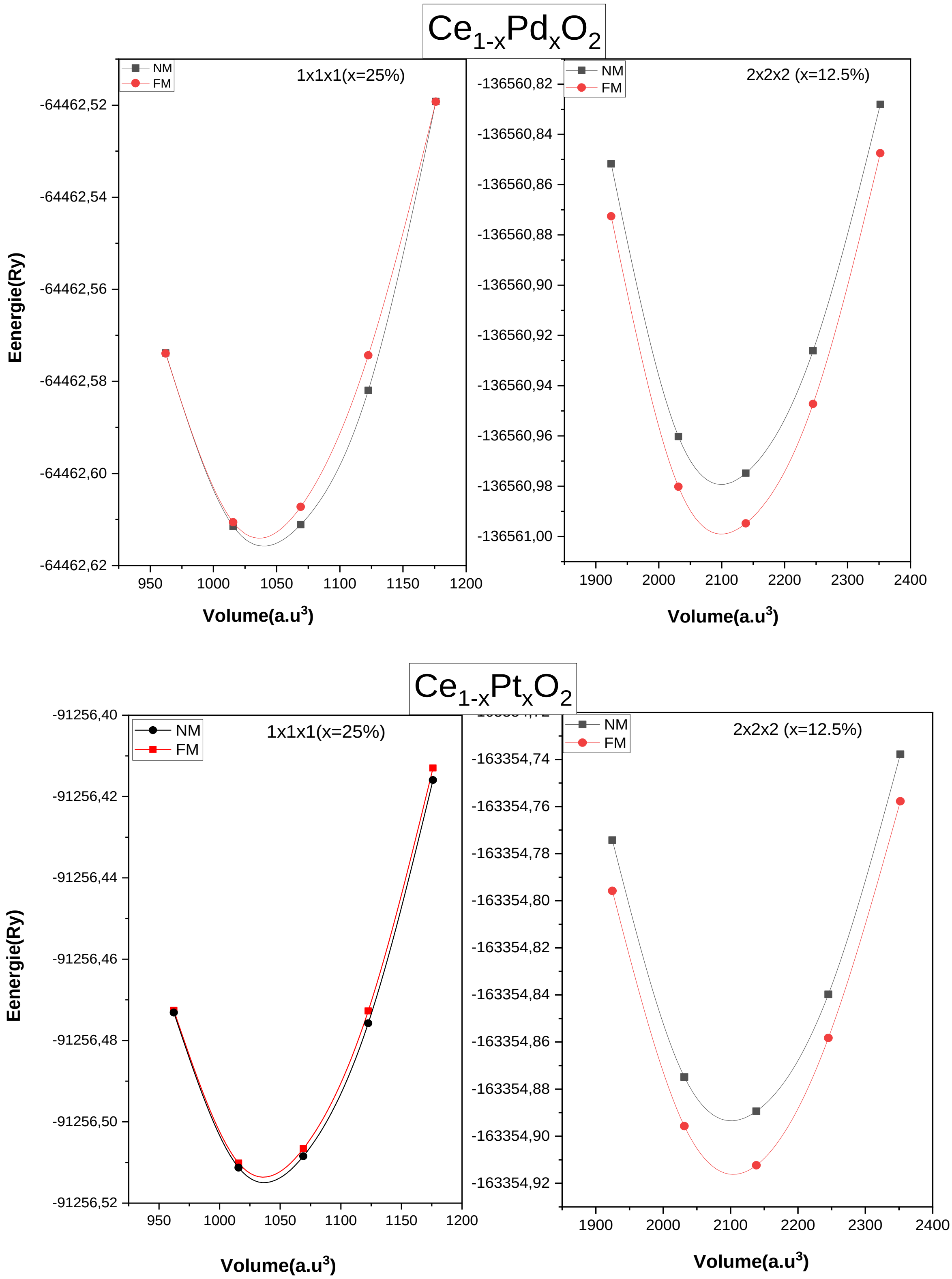


Figure 5 : variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) et (x = 25% et 12.5%) dans la phase NM et FM.

Dans le **Tableau 2**, sont répertoriés les paramètres structuraux à l'équilibre des composes $Ce_{1-x}TM_xO_2$. Les résultats montrent une diminution du paramètre **a** pour les structures dopées par rapport à celui de CeO_2 non dopé. Cette réduction des paramètres structuraux peut être attribuée à la différence de rayon atomique entre Ce et les atomes dopants.

Tableau 2 : Paramètres structuraux à l'équilibre (Volume (u.a^3)), module de compressibilité B, et paramètre du réseau a (Å)) calculés par PBEsol pour les composés dopés $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) dans la phase la plus stable.

Composés	concentrations	phase	Volume (a.u)^3	B(GPa)	a(Å)
Ag/ CeO_2	**25%**	**NM**	**1051.7455**	**180.6020**	**5.3815**
	12.5%	**FM**	**2130.0582**	**189.4604**	**5.4041**
Cu/ CeO_2	**25%**	**NM**	**1030.9735**	**189.6922**	**5.3459**
	12.5%	**FM**	**2104.9910**	**187.7997**	**5.3828**
Mo/ CeO_2	**25%**	**FM**	**1011.9458**	**212.6945**	**5.3128**
	12.5%	**FM**	**2084.4088**	**203.3121**	**5.3652**
W/CeO_2	**25%**	**FM**	**1010.3504**	**215.0847**	**5.3100**
	12.5%	**FM**	**2080.3624**	**201.9504**	**5.3617**
Pd/ CeO_2	**25%**	**NM**	**1044.6898**	**181.6475**	**5.3695**
	12.5%	**FM**	**2107.1461**	**193.9500**	**5.3846**
Pt/ CeO_2	**25%**	**NM**	**1037.4139**	**193.0832**	**5.3570**
	12.5%	**FM**	**2104.5344**	**192.4753**	**5.3824**

3.3.2.2 Etude des propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques sont essentielles pour comprendre la réponse d'un matériau à un champ magnétique externe, ainsi que pour caractériser la nature magnétique de ses

éléments constitutifs. Ces propriétés incluent des informations sur la force du champ magnétique interne du matériau, sa susceptibilité magnétique, sa capacité à s'aimanter (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme, etc.), et d'autres comportements magnétiques spécifiques. C'est pourquoi les moments magnétiques locaux, interstitiels et totaux des différents composés de l'oxyde de cérium dopé avec les métaux de transition sont déterminés et rassemblés dans le **Tableau 3**.

CeO_2 pur est un matériau non magnétique, il convient de noter que la présence de certaines impuretés ou dopants peut altérer considérablement propriétés magnétiques, pouvant induire des états magnétiques, tels que le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme en fonction des types et des concentrations de dopants. Les résultats obtenus révèlent des moments magnétiques significatifs associés aux atomes dopants. Plus spécifiquement, pour un taux de dopage de 25% avec les éléments Mo et W, les moments magnétiques de ses atomes se chiffrent à 1.48288 μ_B et 0.94256 μ_B, respectivement. De manière similaire, avec un dopage de 12.5% impliquant les éléments Ag, Cu, Mo, W, Pd et Pt, les moments magnétiques des atomes dopants sont quantifiés à 0.69145 μ_B, 0.73582 μ_B, 1.50284 μ_B, 1.26765 μ_B, 0.97913 μ_B et 1.03485 μ_B, respectivement. Le magnétisme observé dans CeO_2 est étroitement lié au dopage de métaux de transition (TM), ce qui introduit une fonctionnalité de spin. Cette fonctionnalité est générée par l'interaction d'échange entre les impuretés magnétiques et joue un rôle crucial dans l'émergence des propriétés ferromagnétiques dans un matériau à base d'oxyde de cérium. De plus, il a été observé une interaction forte entre les orbitales des métaux de transition (TM-d) et celles de l'oxygène (O-p), ce qui induit un mécanisme d'échange double entre les ions de métaux de transition, favorisant ainsi le ferromagnétisme. Nos résultats ont révélé que les ions dopants présentaient des moments magnétiques significatifs, tandis que les ions de cérium n'en présentaient pas de manière significative. De plus, nous avons constaté que les moments magnétiques étaient plus importants pour concentration de dopage de x = 12.5% dans les systèmes $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ (moment magnétique de 2.998 μ_B) et $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ (moment magnétique de 2.994 μ_B), ainsi que dans le système $Ce_{1-x}Mo_xO_2$ (moment magnétique de 1.927 μ_B) et $Ce_{1-x}W_xO_2$ (moment magnétique de 2.002 μ_B). En revanche, aucun moment magnétique n'a été observé dans les systèmes $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Pt, Pd) avec une concentration de dopage de 25%, tandis que dans les systèmes $Ce_{1-x}Mo_xO_2$ (moment magnétique de 2.008 μ_B) et $Ce_{1-x}W_xO_2$ (moment magnétique de 1.969 μ_B) avec x = 25%, les moments magnétiques étaient présents.

Tableau 3 : moments magnétiques partiels, totaux et interstitiels dans l'unité magnéton de Bohr (μ_B) pour les composés dopés $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) dans la phase la plus stable avec l'approximation PBEsol.

Composés	Concentrations	Moment magnétique			Totale	Intersticiel
		Atome dopé	Atome de Ce	Atomed'O		
Ag/CeO_2	25% (NM)	–	–	–	–	–
	12.5%(FM)	0.69145	0.01273	0.25321	2.998	0.07650
Cu/CeO_2	25%(NM)	–	–	–	–	–
	12.5%(FM)	0.73582	0.01104	0.24773	2.994	0.05241
Mo/CeO_2	25%(FM)	1.48288	0.05143	0.00536	2.00820	0.32815
	12.5%(FM)	1.50284	0.02733	0.01488	1.9276	0.43058
W/CeO_2	25%(FM)	0.94256	0.13008	0.15956	1.96969	0.14091
	12.5%(FM)	1.26765	0.05207	0.00369	2.00245	0.41341
Pd/CeO_2	25%(NM)	–	–	–	–	–
	12.5%(FM)	0.97913	0.01024	0.10785	2	0.07507
Pt/CeO_2	25%(NM)	–	–	–	–	–
	12.5%(FM)	1.03485	0.02027	0.09202	2	0.10641

3.3.2.3 Etude des propriétés électroniques

Dans cette partie, nous nous sommes intéressées aux propriétés électroniques des composés $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) avec des concentrations de 25% et 12.5%. Nous avons analysé les structures de bandes électroniques, ainsi que les densités d'états électroniques pour caractériser ces propriétés. Dans ces graphiques, le canal de spin up est généralement représenté comme positif, tandis que le canal de spin down est représenté comme négatif, ce qui facilite la visualisation et la comparaison des contributions des deux canaux de spin.

3.3.2.3.a structure de bandes :

Les **Figures 6 et 7** présentent les structures de bandes d'énergie pour $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) et (x = 25% et 12.5%), calculées dans des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. Le niveau d'énergie zéro est défini pour correspondre au niveau de Fermi. Les valeurs des gaps énergétiques sont illustrées dans le **Tableau 4** pour tous les matériaux étudiés.

Tableau 4 : energie de gap (Eg en eV) de $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) pour (x =25% et 12.5%)

Supercellule	**(1×1×1) 25%**		**(2×2×2) 12.5%**	
Ag /CeO₂	**Métallique**		**Semiconducteur (indirect)**	
			Spin up	**Spin down**
			1.857eV	**0.451eV**
Cu/CeO₂	**Métallique**		**Semiconducteur (indirect)**	
			2.067eV	**0.162eV**
Mo/CeO₂	**Semiconducteur (direct**		**Semiconducteur (direct)**	
	0.708eV	**2.138eV**	**0.907eV**	**2.109eV**
W/CeO₂	**Semiconducteur (direct)**		**Semiconducteur (direct)**	
	0.189eV	**2.071eV**	**0.522eV**	**2.174eV**
Pd/CeO₂	**Métallique**		**Half-métallique**	
			Semiconducteur spin down	
			0.933eV	
Pt/CeO₂	**Métallique**		**Half-métallique**	
			Semiconducteur spin down	
			1.284 eV	

En analysant les diagrammes présentés, il ressort de manière évidente que les structures de bandes indiquent que le dopage d'argent (Ag) et de cuivre (Cu) dans CeO_2 entraîne une transition des propriétés métalliques dans la supercellule de dimension (1×1×1) vers celles d'un semi-conducteur à gap indirect dans la supercellule de dimension (2×2×2). Les valeurs énergétiques des gaps calculées pour les deux spins up et down valent respectivement 1.857eV et 0.451eV pour CeO_2 dopé à l'Ag et 2.067eV et 0.162eV pour CeO_2 dopé au Cu.

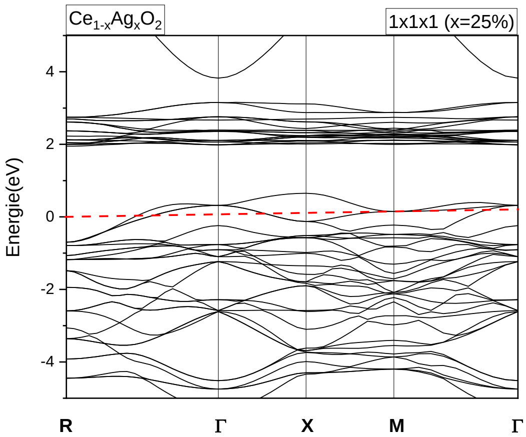
Cette observation suggère que l'ajout de ces atomes dopants altère les propriétés de conductivité du matériau en introduisant une bande interdite indirecte, cette modification peut avoir des implications significatives pour les applications électroniques.

En revanche, les composés dopés au molybdène (Mo) et au tungstène (W) exhibent une nature de semi-conducteur direct dans les deux cas de supercellules. Cette particularité implique que les électrons peuvent se déplacer plus facilement entre les bandes de valence et de conduction sans avoir besoin d'une transition indirecte, ce qui peut être avantageux pour des applications spécifiques. Les valeurs énergétiques interdites sont respectivement de 0.708 eV (spin up) et 2.138 eV (spin down) pour CeO_2 dopé au Mo et de 0.189 eV (spin up) et 2.071 eV (spin down) pour CeO_2 dopé au W, pour une concentration de 25%. Pour une concentration de 12.5%, CeO_2 dopé au Mo a un gap énergétique de 0.907 eV (spin up) et 2.109eV (spin down) tandis que CeO_2 dopé au W affiche un gap énergétique de 0.522eV (spin up) et un gap 2.174eV (spin down).

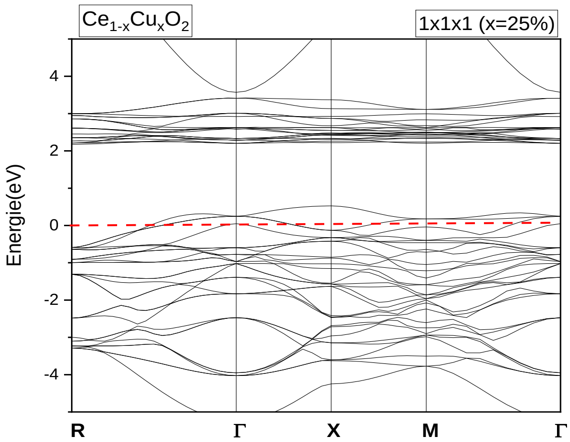
Concernant CeO_2 dopé au palladium (Pd) et au platine (Pt), les deux composés présentent une nature métallique dans le cas d’une supercellule de dimension (1×1x×1). Cependant, lorsque la taille de celle-ci est élargie à (2×2×2), le dopage au palladium et au platine conduit à une nature "half-métallique", avec un caractère métallique pour les spins majoritaires et un comportement semi-conducteur pour les spins minoritaires

Cela suggère la coexistence de bandes interdites partielles pour les états de spin opposés, ce qui peut avoir des implications intéressantes pour des applications dans les domaines de la spintronique et du magnétisme.

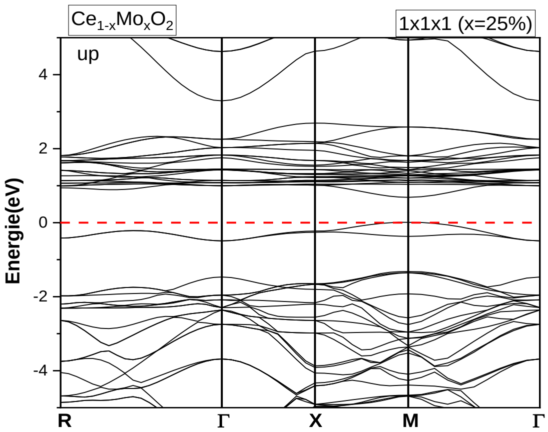
En résumé, ces observations mettent en évidence les modifications des propriétés électroniques et de conductivité du CeO_2 causées par le dopage avec différents éléments. Ces résultats offrent des possibilités pour l'utilisation de ces matériaux dopés dans diverses applications électroniques et magnétiques, en fonction de leurs propriétés spécifiques.



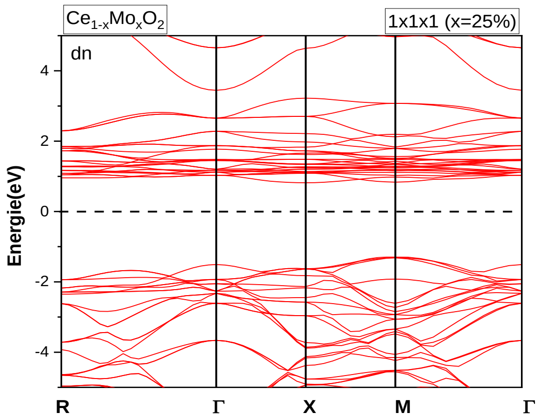
Ce1-xAgxO2
1x1x1 (x=25%)
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
R
Γ
X
M
Γ



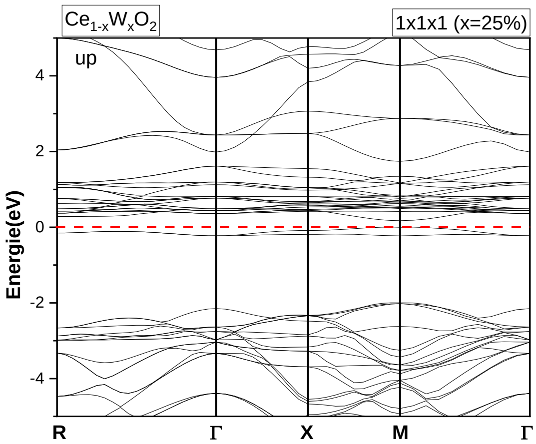
Ce1-xCuxO2
1x1x1 (x=25%)
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
R
Γ
X
M
Γ



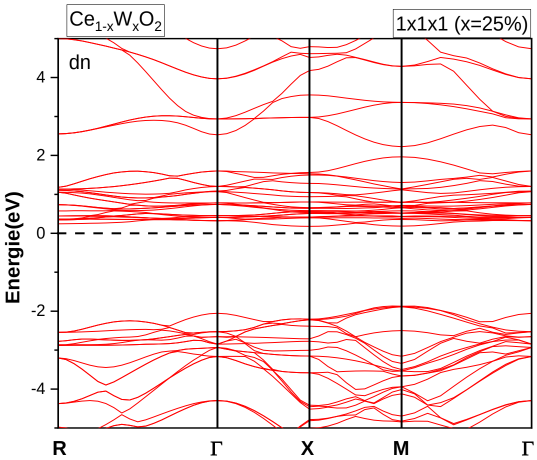
Ce1-xMoxO2
1x1x1 (x=25%)
up
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
R
Γ
X
M
Γ



Ce1-xMoxO2
1x1x1 (x=25%)
dn
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
R
Γ
X
M
Γ



Ce1-xWxO2
1x1x1 (x=25%)
up
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
R
Γ
X
M
Γ



Ce1-xWxO2
1x1x1 (x=25%)
dn
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
R
Γ
X
M
Γ

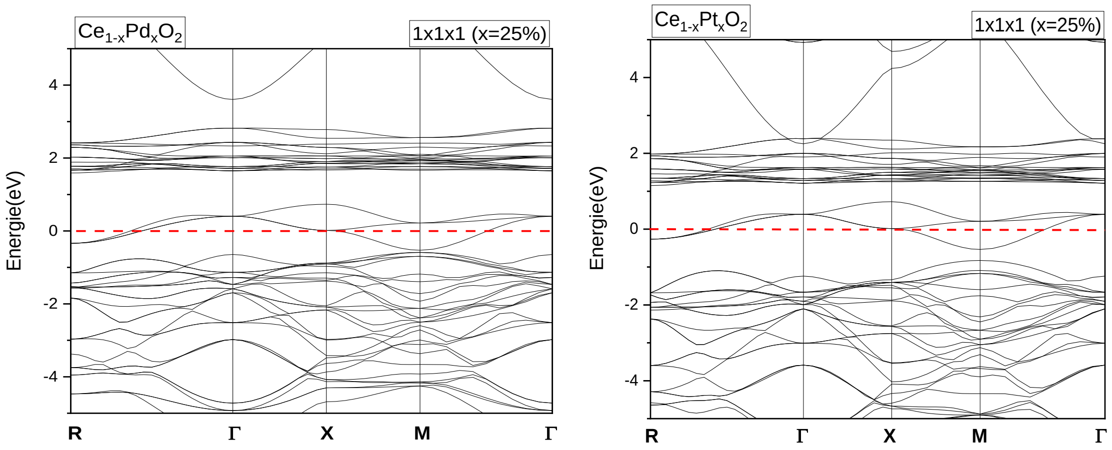
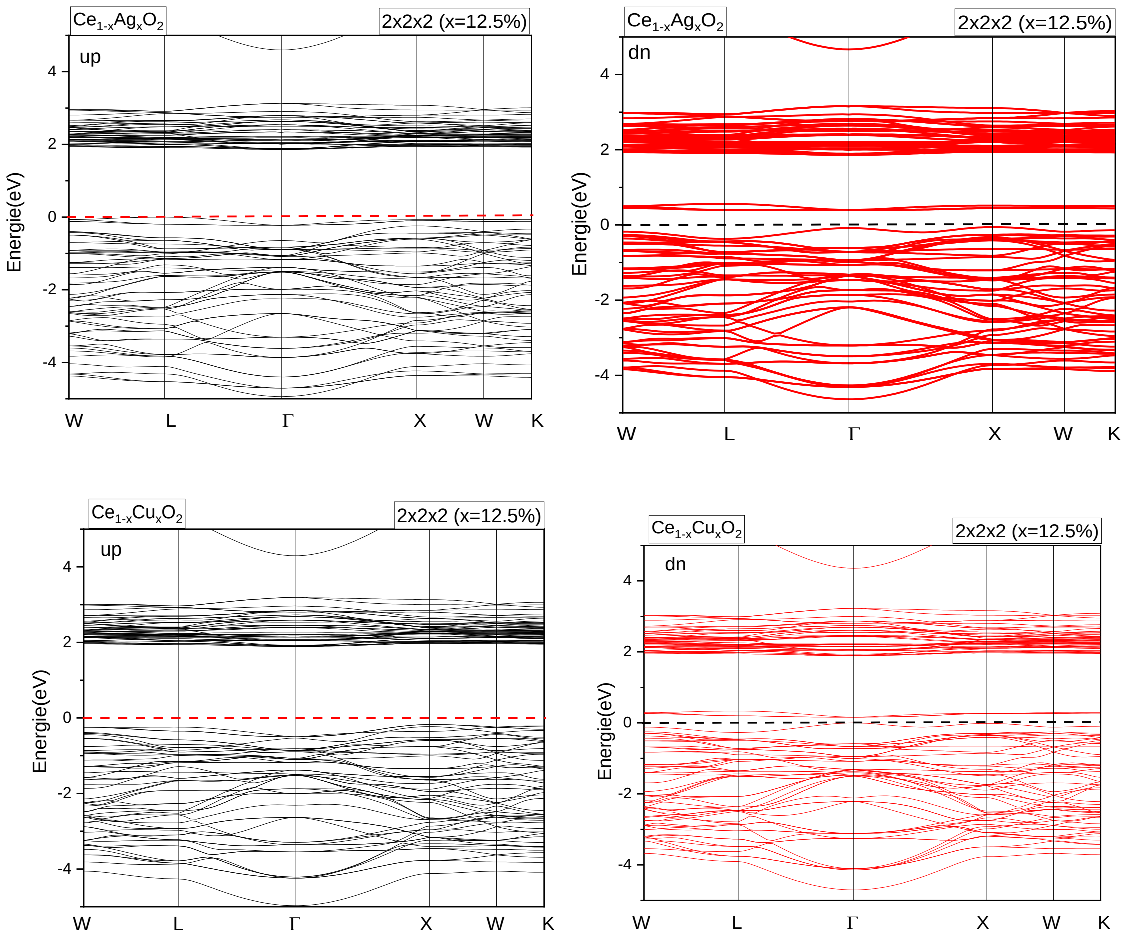
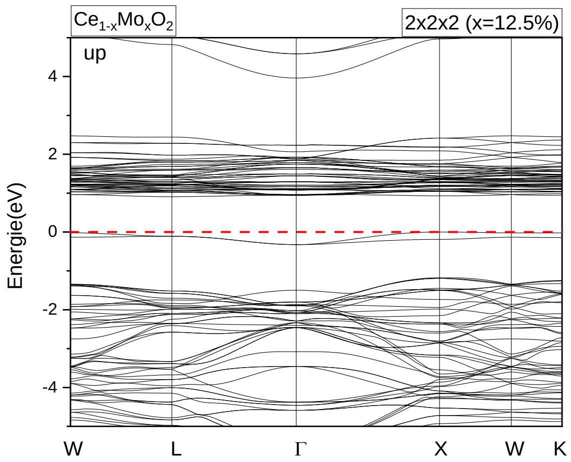
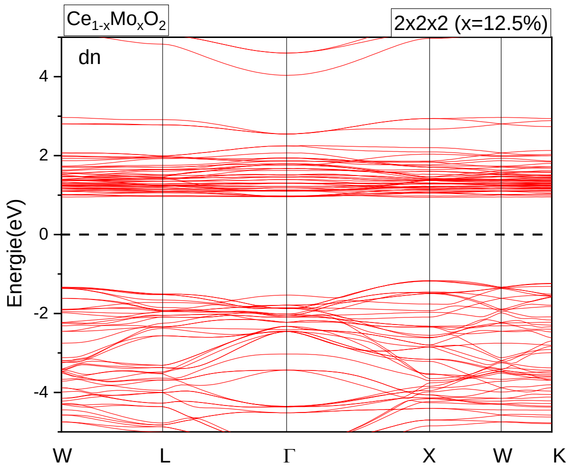


Figure 6 : structures de bande de $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) pour (x = 25%) dans la phase NM et FM (la phase la plus stable) en utilisant l'approximation PBEsol.

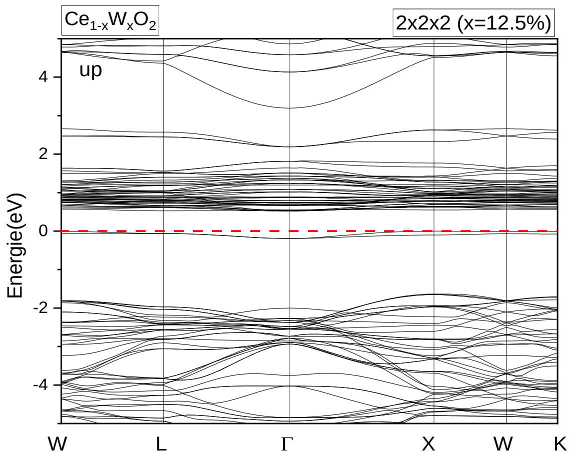




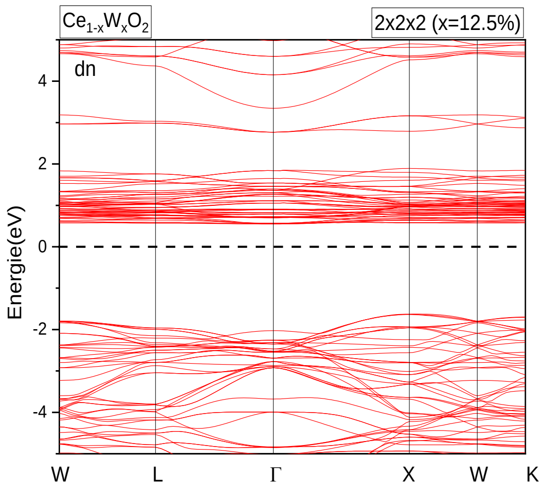
$Ce_{1-x}Mo_xO_2$
2x2x2 (x=12.5%)
up
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
W
L
Γ
X
W
K



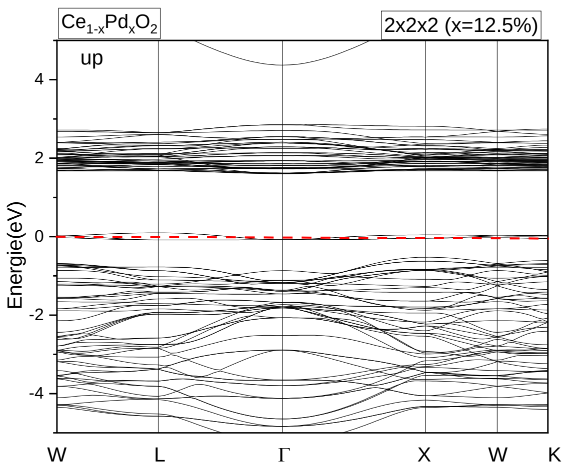
$Ce_{1-x}Mo_xO_2$
2x2x2 (x=12.5%)
dn
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
W
L
Γ
X
W
K



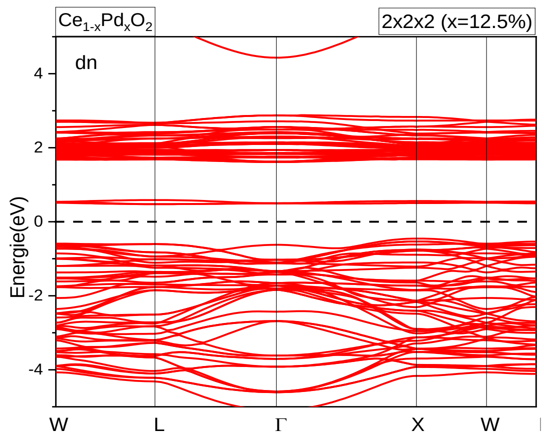
$Ce_{1-x}W_xO_2$
2x2x2 (x=12.5%)
up
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
W
L
Γ
X
W
K



$Ce_{1-x}W_xO_2$
2x2x2 (x=12.5%)
dn
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
W
L
Γ
X
W
K



$Ce_{1-x}Pd_xO_2$
2x2x2 (x=12.5%)
up
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
W
L
Γ
X
W
K



$Ce_{1-x}Pd_xO_2$
2x2x2 (x=12.5%)
dn
Energie(eV)
4
2
0
-2
-4
W
L
Γ
X
W

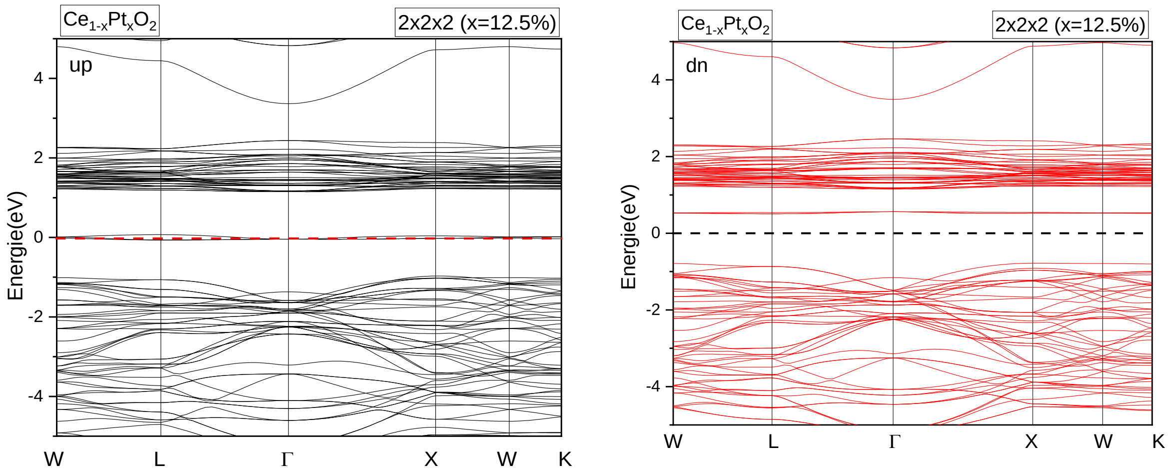
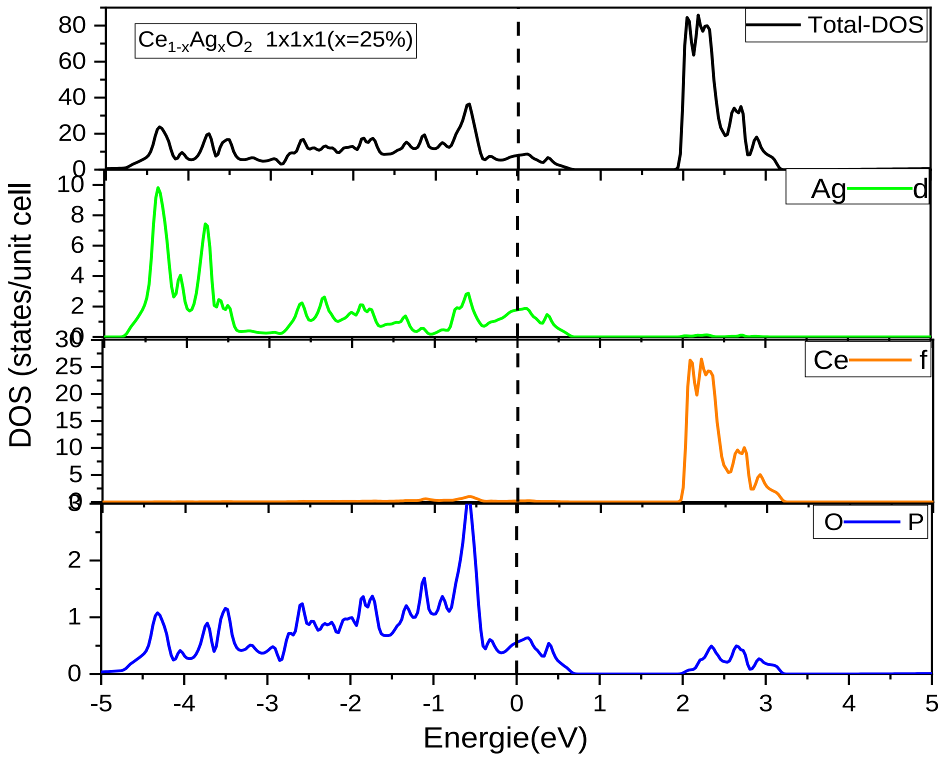


Figure 7: structures de bandes de $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) pour (x = 12.5%) dans la phase NM et FM (la phase la plus stable) en utilisant l'approximation PBEsol.

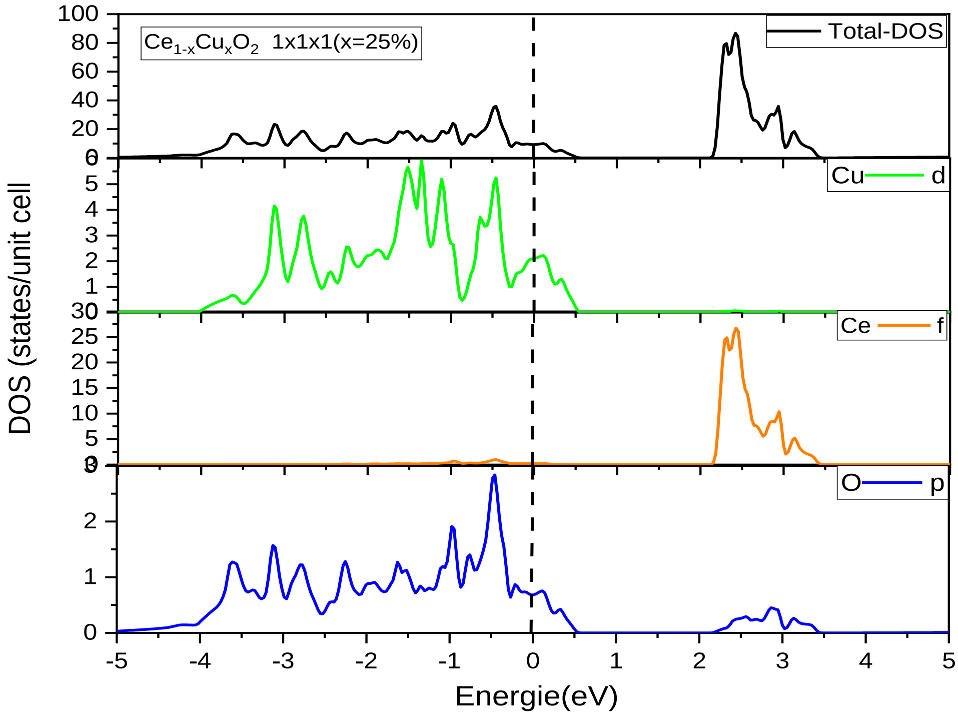
3.3.2.3.b Densités d'états :

Les résultats des TDOS et PDOS du CeO_2 dopé par des métaux de transitions (MT=Ag, Cu, Mo, W, Pt, Pd) avec des concentrations de 25% et 12.5% sont présentés dans les **Figures 8 et 9**, respectivement. Dans ces figures, le niveau de Fermi est fixé à zéro énergie et est représenté par une ligne verticale.

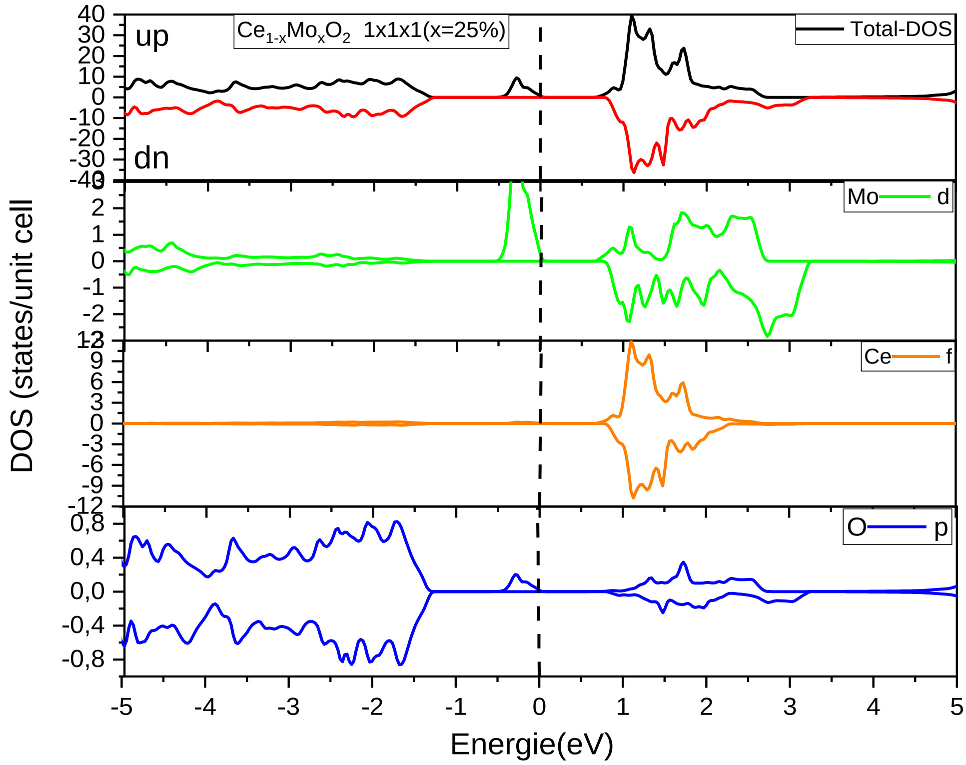
(a)



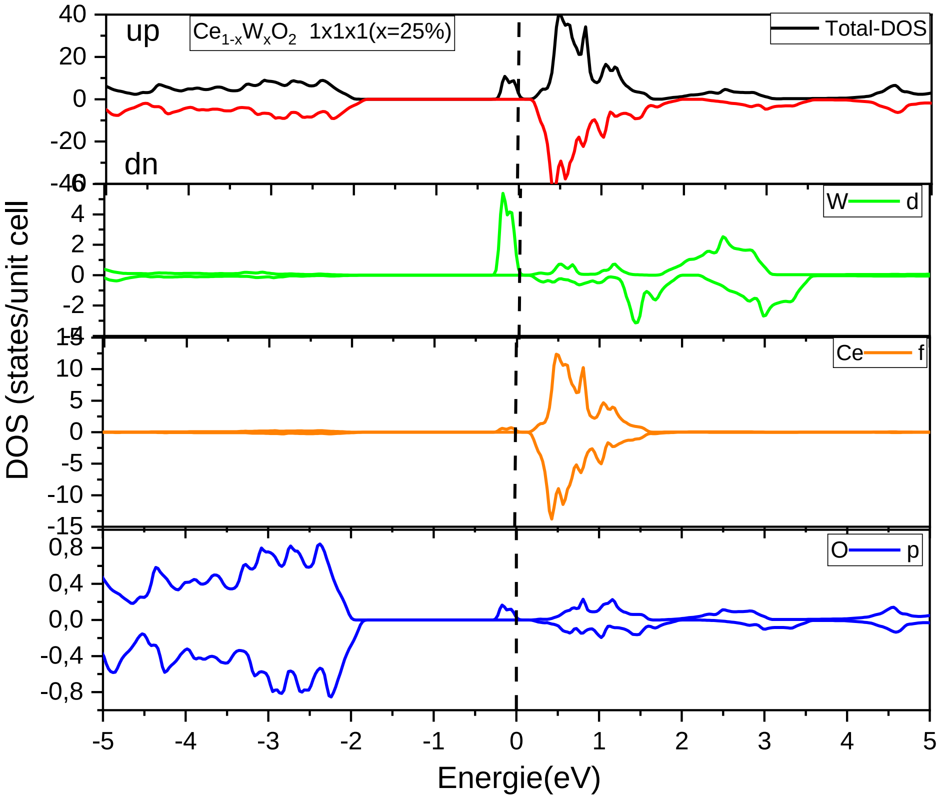
(b)


Ce1-xCuxO2 1x1x1(x=25%)
Total-DOS
Cu d
Ce f
O p
DOS (states/unit cell
Energie(eV)

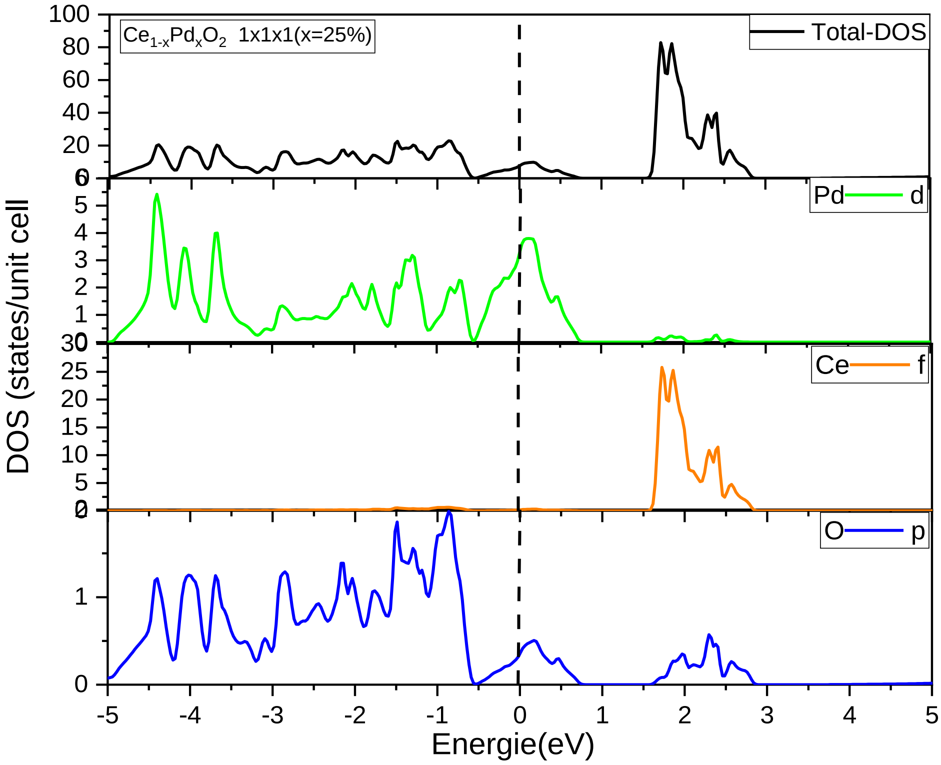
(c)


up
dn
Ce1-xMoxO2 1x1x1(x=25%)
Total-DOS
Mo d
Ce f
O p
DOS (states/unit cell
Energie(eV)

(d)


up
dn
$Ce_{1-x}W_xO_2$ 1x1x1(x=25%)
Total-DOS
W d
Ce f
O p
DOS (states/unit cell
Energie(eV)

(e)


$Ce_{1-x}Pd_xO_2$ 1x1x1(x=25%)
Total-DOS
Pd d
Ce f
O p
DOS (states/unit cell
Energie(eV)

(f)

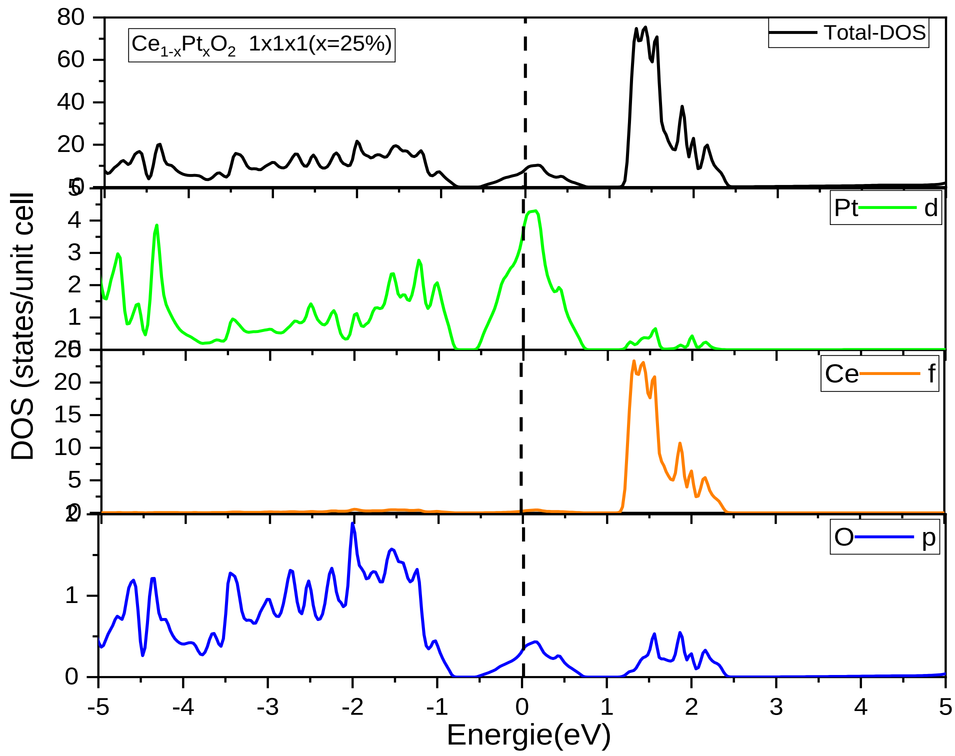


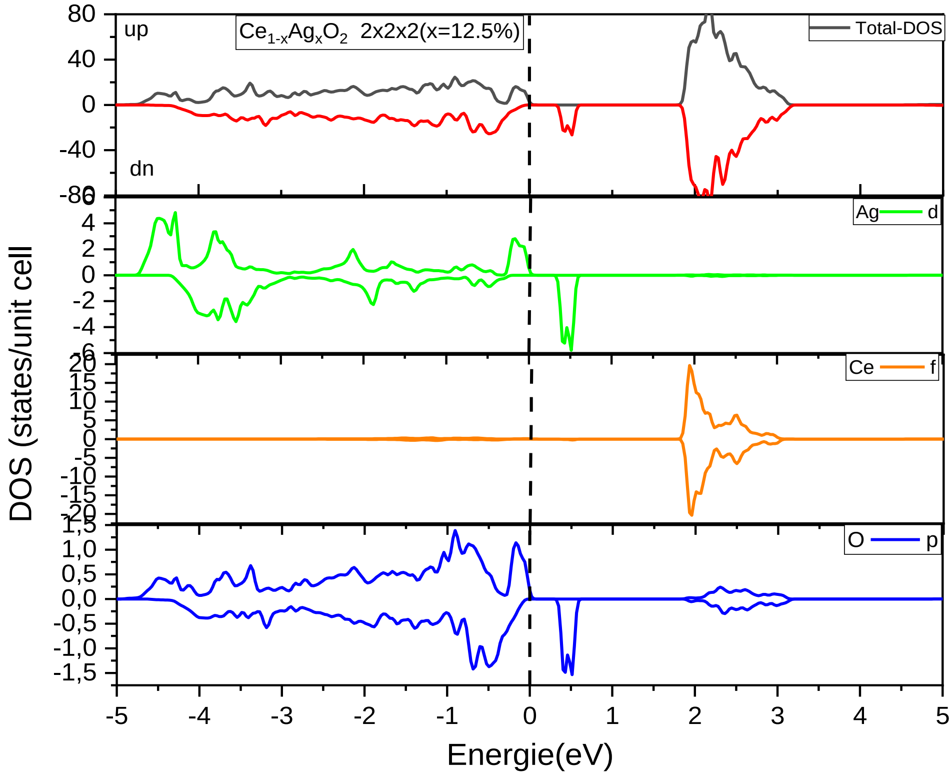
Figure 8 : densité d'état total et partielles de $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) pour (x = 25%) dans la phase NM et FM (la phase la plus stable) en utilisant l'approximation PBEsol.

Les résultats obtenus pour les composés $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Pd, Pt) à une concentration de 25%, mettent clairement en évidence leur nature métallique **Figure 8 (a, b, e ,f)**. Les densités d'états électroniques (TDOS) révèlent une présence significative d'états électroniques près du niveau de Fermi (E_F), indiquant ainsi une conductivité élevée et une bande interdite pratiquement inexistante. Cela suggère que l'incorporation d'argent (Ag), de cuivre (Cu), de palladium (Pd) et de platine (Pt) dans la matrice CeO_2 favorise la formation d'états électroniques de conduction, conférant ainsi aux composés un caractère métallique. Plus spécifiquement, Les orbitales d des atomes de métaux de transition et les orbitales p des atomes O se croisent au niveau de Fermi (E_F), contribuant ainsi à la conductivité observée et expliquant la nature métallique de ces composés. De plus, les bandes de valence, allant de -5 eV jusqu'au niveau d'énergie de Fermi, sont essentiellement dominées par les états d d'Ag, Cu, Pd et Pt, ainsi que les états p des atomes d'oxygène. En revanche, dans les bandes de conduction, ce sont principalement, les états f de cérium qui dominent avec une faible

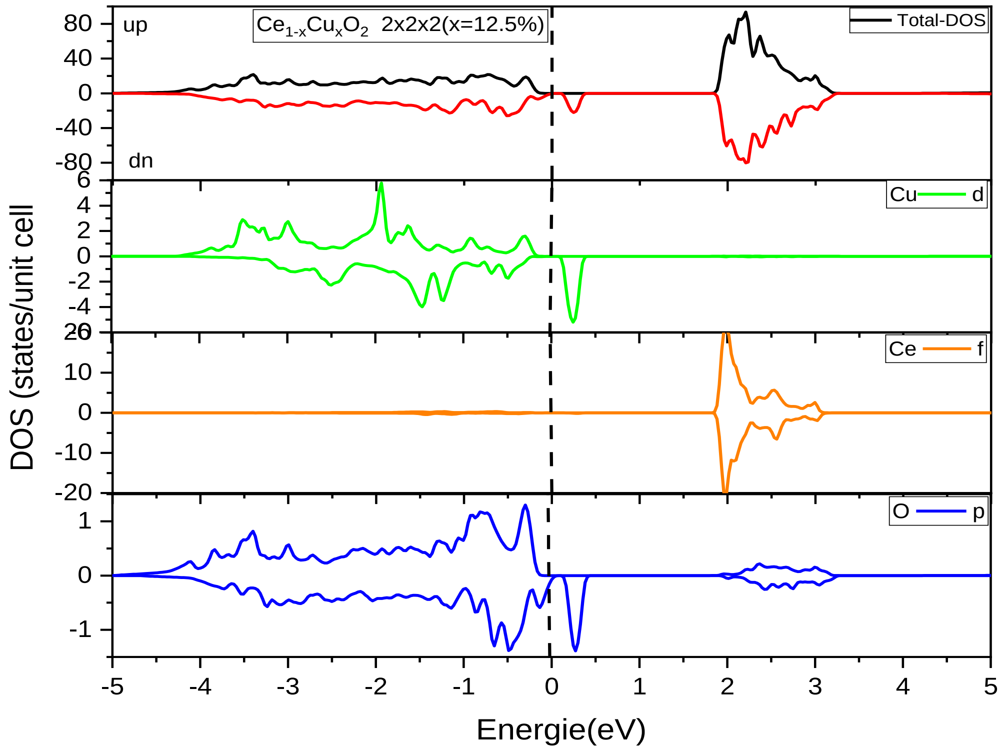
hybridation avec les orbitales d des métaux de transition et les orbitales p des atomes d'oxygène.

Pour les composés $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Mo, W) avec une concentration de 25%, ils présentent un comportement différent. Conformément aux résultats illustrés dans les **Figure 8 (c et d)**, ces composés exhibent des caractéristiques de semi-conducteurs magnétiques avec une séparation de spin. Cela signifie qu'ils possèdent une bande interdite directe, où les états de spin up et de spin down sont clairement distincts en termes d'énergie près du niveau de Fermi, sans se chevaucher. Pour CeO_2 dopé au Mo et au W, au-dessous du niveau de Fermi, dans les bandes de valence, on observe deux régions distinctes. La première plage d'énergie [0, -0,32 eV] est principalement formée par les états d de Mo et W, tandis que la deuxième région [-1,87, -5 eV] provient d'une petite contribution des états p de l'oxygène. En revanche, dans les bandes de conduction, on observe une seule région [0.41, 3.75 eV] qui est principalement due aux orbitales f de l'atome de cérium, avec une faible hybridation avec les orbitales d de Mo et W ainsi que les orbitales p de l'oxygène. Cette propriété magnétique peut être attribuée à la présence des éléments dopants Mo et W et à leur interaction avec la matrice CeO_2.

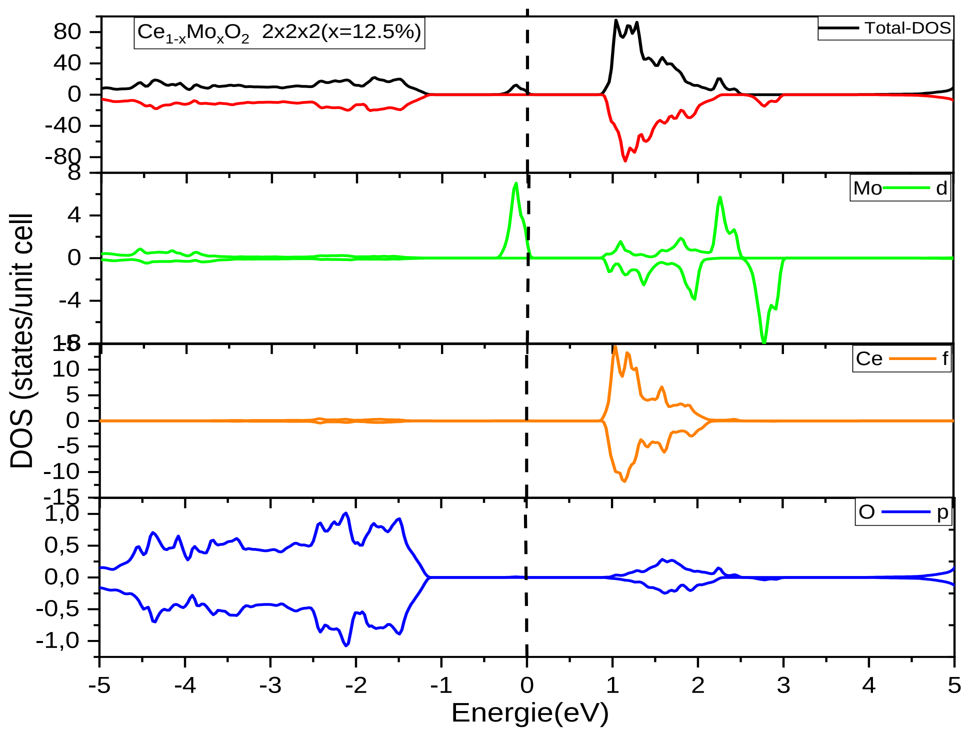
(a)



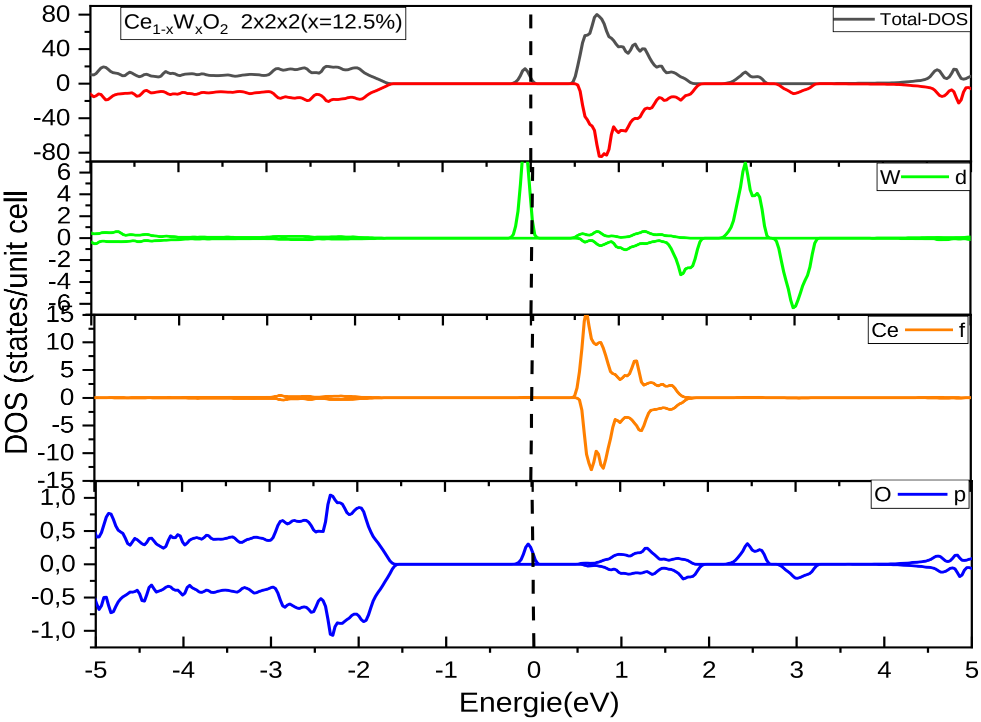
(b)


up
dn
Ce$_{1-x}$Cu$_x$O$_2$ 2x2x2(x=12.5%)
Total-DOS
Cu d
Ce f
O p
DOS (states/unit cell
Energie(eV)

(c)

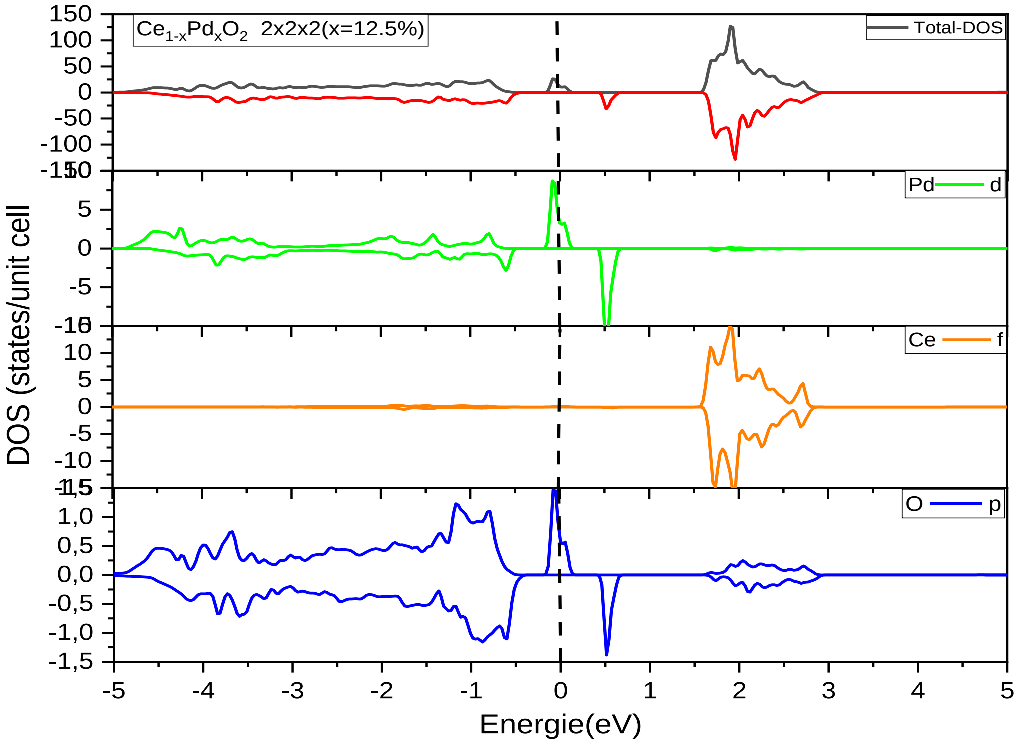

Ce$_{1-x}$Mo$_x$O$_2$ 2x2x2(x=12.5%)
Total-DOS
Mo d
Ce f
O p
DOS (states/unit cell
Energie(eV)

(d)



Ce1-xWxO2 2x2x2(x=12.5%)
Total-DOS
W d
Ce f
O p
DOS (states/unit cell)
Energie(eV)

(e)



Ce1-xPdxO2 2x2x2(x=12.5%)
Total-DOS
Pd d
Ce f
O p
DOS (states/unit cell)
Energie(eV)

(f)

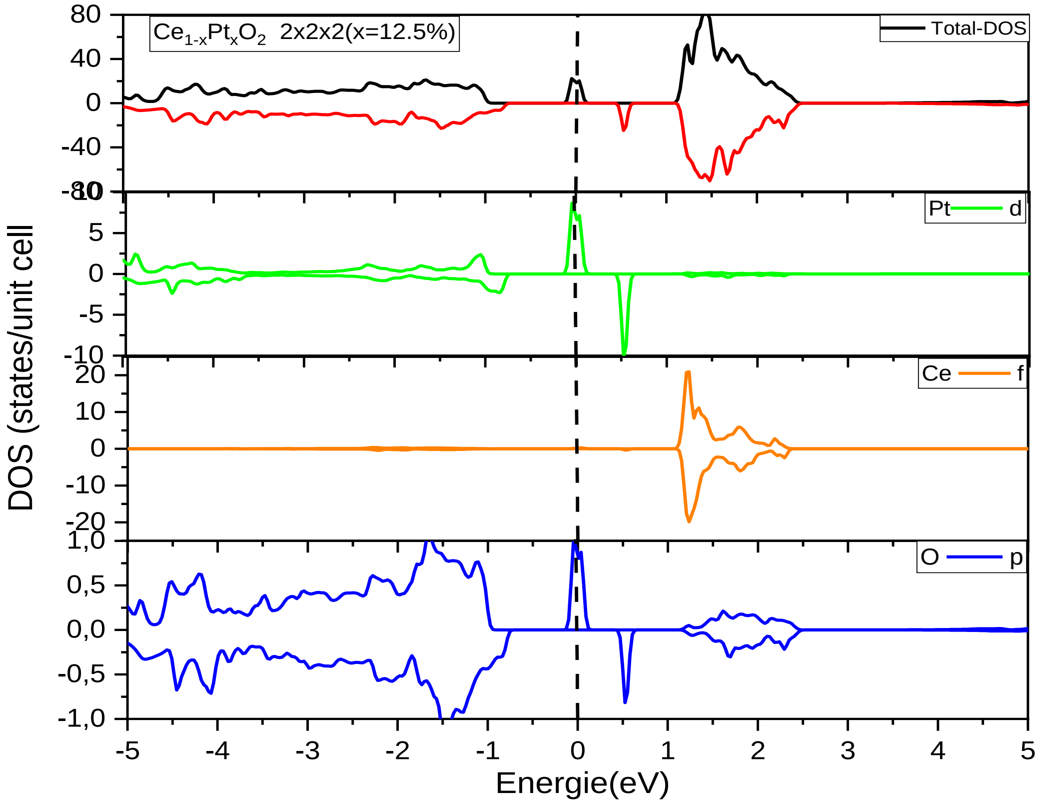


Figure 9 : densité d'état total et partielles de $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) pour (x =12.5%) dans la phase NM et FM (la phase la plus stable) en utilisant l'approximation PBEsol.

Les résultats des TDOS et PDOS pour $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W) (x = 12.5%) indiquent que ces composés sont des semi-conducteurs **Figure 9 (a,b,c,d)**. Ils présentent une bande interdite entre les bandes de valence et de conduction. Les graphiques PDOS permettent de visualiser les contributions des différents états atomiques près du niveau de Fermi (E_F). Pour les composés $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Mo, W) (x = 12.5%), les PDOS peuvent montrer que les orbitales d des atomes Mo et W contribuent aux états de conduction près de l'E_F, tandis que les orbitales p de l'oxygène contribuent aux états de valence. Ces contributions orbitales indiquent une bande interdite entre les états de valence et de conduction, confirmant ainsi la nature semi-conductrice de ces composés.

D'autre part, pour $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Pd, Pt) (x = 12.5%), les résultats des TDOS et PDOS révèlent que ces composés sont des semi-métaux **Figure 9 (e,f)**. Ils présentent une bande interdite partiellement remplie, avec des électrons occupant partiellement les états de

conduction et de valence. Cela conduit à une conductivité partielle et à une nature semi-métallique. Les graphiques PDOS montrent les contributions des différents états atomiques près du niveau de Fermi (E_F), avec les canaux de spin-up présentant des contributions métalliques et les canaux de spin-down présentant des contributions semi-conductrices.

Ces résultats mettent en évidence des propriétés électroniques différentes des composés $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W) (x = 12.5%) en tant que semi-conducteurs et $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Pd, Pt) (x = 12.5%) en tant que semi-métaux, avec un comportement métallique pour les canaux de spin-up et un comportement semi-conducteur pour les canaux de spin-down.

L'étude des TDOS et PDOS des composés $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Ag, Cu, Mo, W, Pd, Pt) à différentes concentrations de dopage révèle une diversité de comportements électroniques. L'argent (Ag) et le cuivre (Cu) conduisent à des composés métalliques, avec une augmentation significative des états électroniques près du niveau de Fermi. D'autre part, le molybdène (Mo) et le tungstène (W) induisent des comportements de semi-conducteur avec une bande interdite directe et une séparation de spin. Les composés $Ce_{1-x}TM_xO_2$ (TM = Pd, Pt) peuvent présenter des propriétés métalliques et semi-métalliques, en fonction de la concentration de dopant. Les orbitales d des métaux de transition (Ag, Cu, Pd, Pt) et des atomes de Mo et W, ainsi que les orbitales p de l'oxygène, jouent un rôle crucial dans la formation des états de conduction et de valence, déterminant ainsi la conductivité et la bande interdite des composés. Ces interactions entre les dopants et la matrice CeO_2 modulent les propriétés électroniques, telles que la conductivité et la bande interdite, des composés dopés.

3.4. Conclusion

L'étude ab-initio des effets de dopage des métaux de transition (Ag, Cu, Mo, W, Pd et Pt) sur le CeO_2 a révélé les résultats suivants :

- À une concentration de dopant de 25%, les états les plus stables sont non magnétiques pour Ag, Cu, Pd et Pt, tandis qu'ils sont ferromagnétiques pour Mo et W.
- Cependant, à une concentration de dopant de 12.5%, l'état ferromagnétique est l'état le plus stable pour tous les dopants.

- Les métaux de transition tels que Mo et W ont montré une tendance ferromagnétique pour les concentrations plus élevées, tandis que les métaux nobles tels que Ag, Cu, Pd et Pt sont restés non magnétiques à ces concentrations.
- Le dopage des métaux de transition a provoqué des changements significatifs dans les propriétés électroniques du CeO_2, notamment des variations dans les bandes interdites, les niveaux d'énergie et les densités d'états.
- Ces changements peuvent avoir des implications importantes dans les domaines de la catalyse, de l'électronique et des dispositifs magnétiques.

Cette étude ab-initio fournit des informations précieuses sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du CeO_2 dopé aux métaux de transition. Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles applications potentielles dans divers domaines technologiques. Cependant, davantage de recherches sont nécessaires pour approfondir la compréhension de ces phénomènes et exploiter pleinement leurs potentiels.

Références

[1] Martin, R.M. (2004). Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press.
[2] Blaha, P.,et al. (2020). WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien, Austria.

[3]Perdew, J.P.,et al.(1997). Physical Review Letters, 78(7), 1396.

[4] Perdew, J.P.,et al. (1992). Physical Review B, 45(23), 13244-13249.

[5] Zheng, X., et al.(2011). Physical Review B, 84(19), 195116.

[6] Csonka, G.I., et al. (2009). Physical Review B, 79(15), 155107.

[7] Kourouklis, G.A., at al. (1988). Phys. Rev. B 37, 4250-4253.

[8] Wells, A.F. (1984). Structural Inorganic Chemistry. Oxford University Press.

[9] Murnaghan, F. D. (1944).. Proceedings of the National Academy of Sciences, 30, 244-247.

[10] Gerward, L., et al. (1993). Powder Diffraction, 8, 127-129.

[11] Gerward, L.,et al.. (2005). J. Alloy. Compd., 400, 56-61.

[12] Duclos, S. J., et al. (1988). Phys. Rev. B, 38, 7755-7758.

[13] Mehrotra, S., et al. (2006). Solid State Communications, 140, 313-317.

[14] Loschen, C., et al. (2007). Phys. Rev. B, 75, 035115.

[15] Gürel, T., et al.(2006). Phys. Rev. B, 74, 014302.

[16] Da Silva, J. L. F.,etal. (2007). Phys. Rev. B, 75, 045121.

[17] Kanchana, V.,et al. (2006). Journal of Physics: Condensed Matter, 18, 9615-9624.

[18] Yaseen, M., et al. (2020). Bull Mater Sci, 43(1), 1–8.

[19] Patel, V.R., et al. (2020). Solid State Commun, 307, 113801.

[20] Rami, R., et al. (2019). (Pd, C). Mater Res Express, 6(9), 096101.

[21] Rai, D.P., et al. (2014). J Alloys Compd, 612, 355–360

[22] El-Ghtami, H., et al. (2019). J Mater Sci Mater Electron, 30(1), 711–720.

[23] Tian, D., et al. (2016). Solid State Commun, 231, 68–79.

[24] Santha, N.I.., et al. (2004). J Am Ceram Soc, 87(7), 1233–1237.

[25] Marabelli, M., et al. (1987).. *Phys. Rev. B, 36*, 1238-1243.

Chapitre 4

Effets de l’impureté d'argent (Ag) à différentes concentrations sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de CeO_2

Table des matières

4.1 Introduction

L'étude des effets des impuretés d'argent (Ag) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de CeO_2 revêt une grande importance dans le domaine de la science des matériaux. Dans ce contexte, l'incorporation contrôlée d'impuretés peut offrir des opportunités intéressantes pour moduler les propriétés du matériau hôte. Dans cette étude, nous nous intéressons spécifiquement à l'impact des différentes concentrations d'impuretés d'argent sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du CeO_2. En analysant les résultats obtenus à l'aide du code Wien2k, nous espérons mieux comprendre comment les impuretés d'argent modifient les bandes d'énergie, la conductivité, la réponse magnétique et les propriétés optiques du CeO_2. Ces connaissances pourraient ouvrir de nouvelles perspectives pour la conception et le développement de matériaux fonctionnels à base de CeO_2, avec des applications potentielles dans les domaines de l'électronique, de la catalyse, de l'énergie et bien d'autres encore.

Le dopage des oxydes avec des métaux de transition est un domaine de recherche important en science des matériaux. L'ajout de ces dopants à différentes concentrations dans des oxydes peut avoir un impact significatif sur leurs propriétés électriques, optiques, catalytiques et mécaniques. La littérature scientifique abonde en études et recherches qui explorent ces effets en fonction de la concentration des dopants. Ces travaux sont essentiels pour concevoir des matériaux adaptés à diverses applications, de l'électronique et la photonique aux catalyseurs et aux matériaux hauts performance.

4.2 Détails de calculs

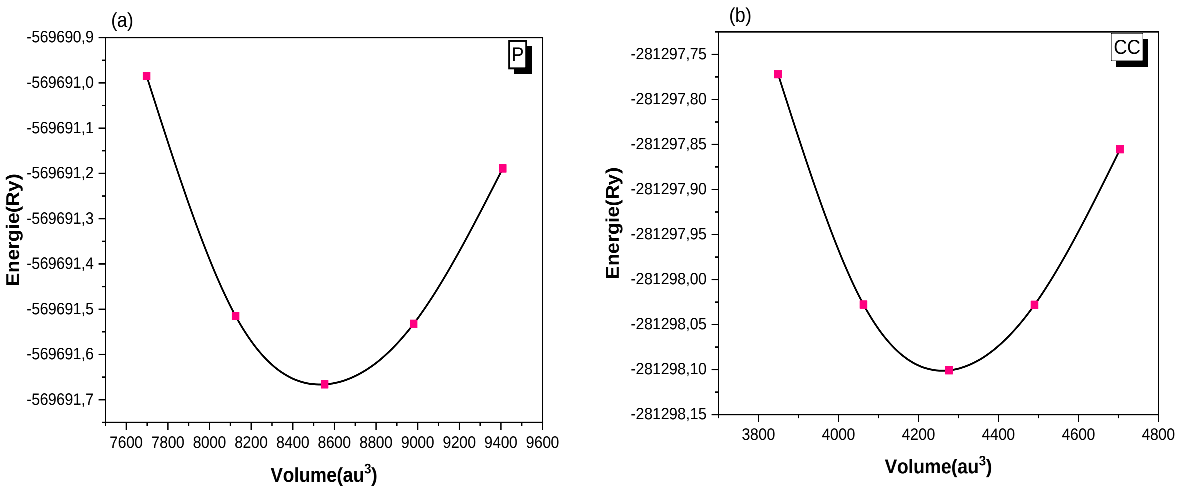
Les propriétés des composés de CeO_2 dopés à l'argent (Ag) sont calculées à l'aide de la méthode des ondes planes linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), qui est intégrée dans le logiciel Wien2k [1-3], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité à l'aide de l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof révisée du solide GGA-PBE-sol [4,5]. Toutes les propriétés à savoir structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés de CeO_2 dopés à l'argent sont calculées dans la phase ferromagnétique (FM), car cette phase est plus stable. Les calculs sont effectués sur trois types de supercellules $(2 \times 2 \times 2)$: le réseau cubique **P** comprenant 96 atomes, le réseau cubique centré **CC** constitué de 48 atomes, et le réseau cubique à faces centrées **CFC** composé de 24 atomes. Les composés $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ sont obtenus en remplaçant un atome de Ce par un atome d'Ag. Les concentrations de dopage dans

les réseaux P, CC et CFC sont respectivement 3.125 %, 6.25 % et 12.5 %. L'énergie de seuil entre les états de valence et les états de cœur est établie à -6 Ry. Les fonctions d'onde de coupure sont étudiées dans l’espace interstitiel, où K_{max} représente le module maximal du vecteur du réseau réciproque R_{MT}. K_{max} = 7. De plus, le moment angulaire maximal de la sphère est fixé à L_{max} = 10. La densité de charge développée en série de Fourier est tronquée à G_{max} = 12 au^{-1}. Finalement, des calculs auto-cohérents sont effectués dans l'ensemble de la zone de Brillouin en utilisant un maillage de points k d'au moins 10 × 10 × 10, et le critère de convergence pour l'énergie totale est défini à 0.0001 Ry.

4.3 Résultats et discussion.

4.3.1 Propriétés structurales

Les structures sont obtenues en remplaçant un atome de Ce par un atome d'Ag dans chacune des trois types de supercellules cubiques : P, I et F, de CeO_2 de dimensions 2 × 2 × 2, respectivement, à la position (0, 0, 0). Les propriétés structurales des systèmes $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ (x = 3.125%, 6.25% et 12.5%) sont alors générées et les courbes de relaxation sont représentées dans la **Figure 1**.



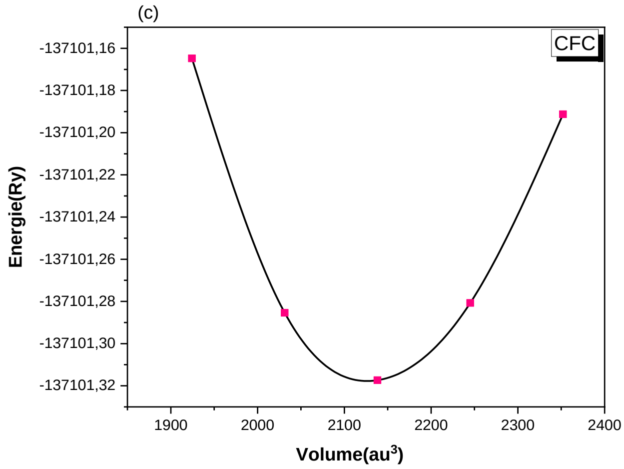


Figure 1 : courbes de l'énergie totale en fonction du volume pour les réseaux cubiques de CeO_2 dopé à Ag : (a) P, (b) I et (c) F.

Pour optimiser la structure et la géométrie du cristal, l'énergie totale de l'état fondamental est calculée en fonction de la réduction et de l'extension du volume de la cellule, puis ajusté à l'équation d'état de Murnaghan [6] pour déterminer les paramètres structuraux, tels que la constante de réseau et le module de compressibilité. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 1**. Le module de de compressibilité B diminue avec L'augmentation du nombre d'atomes dans la supercellule et le changement de types de réseau cristallin, passant de la structure cubique simple à la structure cubique à faces centrées de la supercellule. Les constantes de réseau des structures dopées sont inférieures de 0.030%, 0.075% et 0.127% à la valeur expérimentale du CeO_2 non dopé, pour des concentrations de 3.125%, 6.25% et 12.5%, respectivement. Cette diminution des paramètres structuraux peut être attribuée à la différence entre le rayon ionique du Ce (1.026 Å) et le rayon ionique de l'élément dopant Ag (1.034 Å) [7].

Tableau 1 : paramètres structuraux calculés : constante de réseau (a en Å) et module de compressibilité (B en GPa) pour $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ (x = 3.125%, 6.25% et 12.5%)

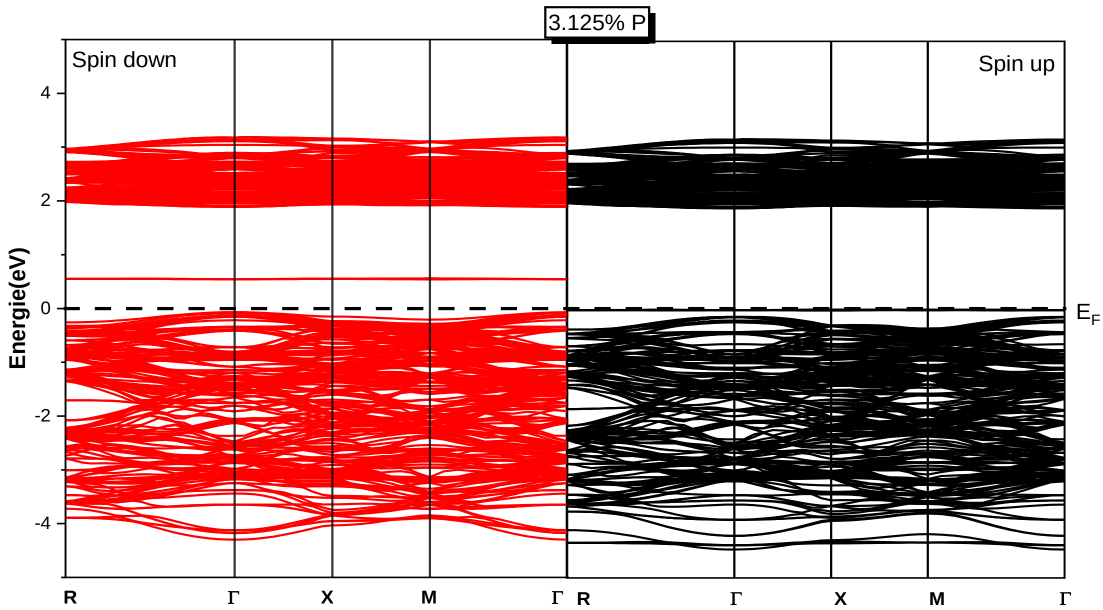
Supercellule (2×2×2)	Concentration(x)	B(GPa)	a (Å)
Ag/CeO_2(P)	**3.125%**	**193.144**	**5.409**
Ag/CeO_2(CC)	**6.25%**	**192.192**	**5.407**
Ag/CeO_2(CFC)	**12.5%**	**189.461**	**5.404**

4.3.2 Propriétés électroniques

4.3.2. a Structure de bandes

Dans cette partie, notre intérêt est porté sur la structure de bandes électroniques du CeO_2 dopé à l'argent (Ag) dans différentes structures cristallines, à savoir le réseau cubique simple (P) le réseau cubique centré (CC) et le réseau cubique faces centrées (CFC). La **Figure 2** présente les structures de bandes polarisées en spin, calculées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à l'état fondamental, des composés $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ dopés à différentes concentrations d'argent (x = 3.125%, 6.25% et 12.5%). Les courbes montrent une forme similaire avec une légère différence dans les valeurs de l'écart énergétique. Les résultats sont groupés dans le **Tableau 2**.

La bande interdite reste indirecte tel que dans l'oxyde pur, à la fois pour les électrons de spin majoritaire et pour ceux de spin minoritaire. De plus, les structures de bandes des composés $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ pour les trois concentrations (x = 3,125 %, 6,25 % et 12,5 %) présentent un comportement semi-conducteur. La bande interdite (E_g) varie dans les deux canaux de spin, passant de 1.890 à 1.857 eV dans le spin up et de 1.821 à 1.829 eV dans le spin down à mesure que la concentration de dopage en argent (Ag) augmente de 3.125 à 12.5 %. Ces résultats confirment que le composé est un semi-conducteur.



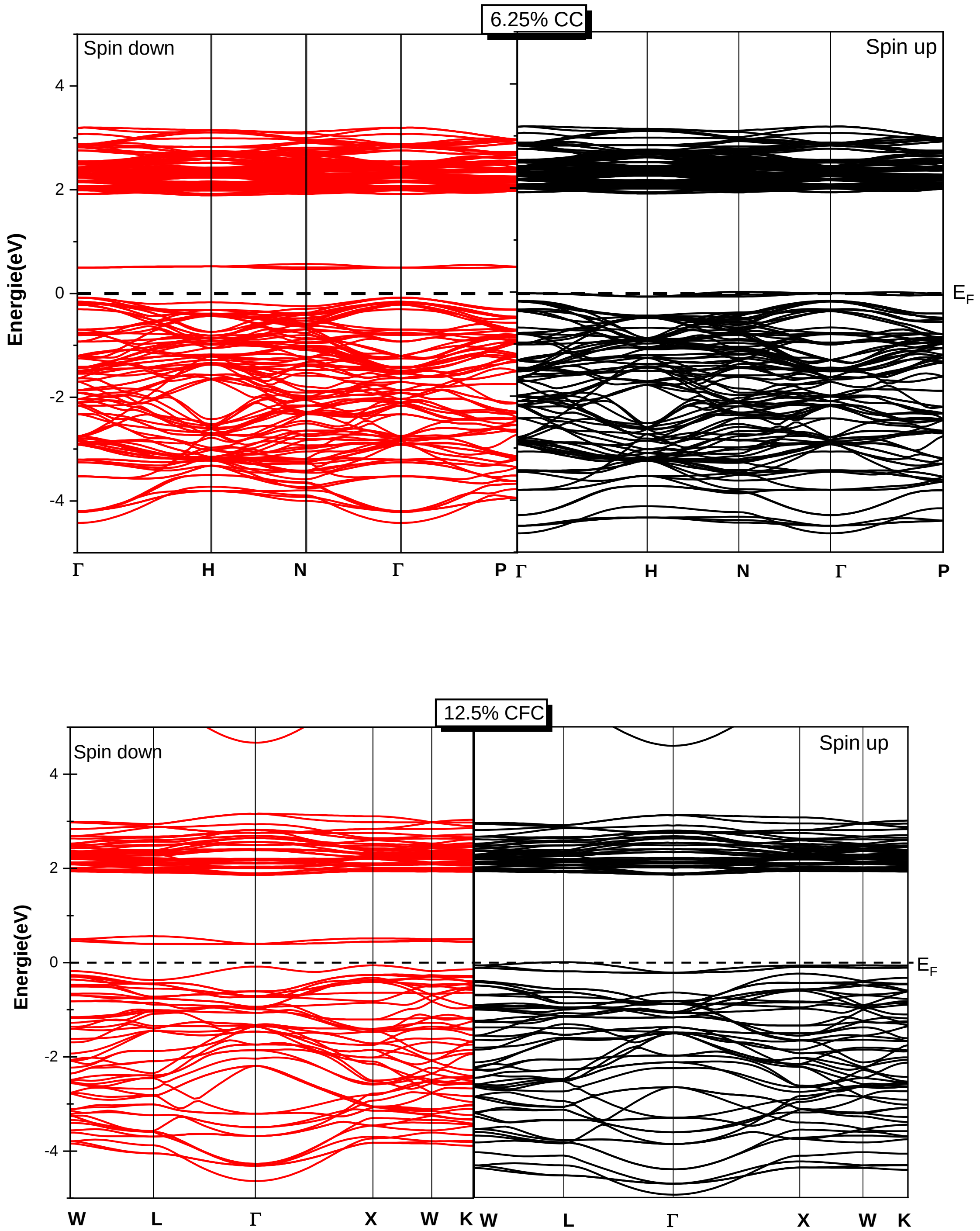


Figure 2 : structures de bande polarisées en spin de $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ [x = 3.125 % (P), 6.25 % (CC) et 12.5 % (CFC)] en utilisant l'approximation PBEsol.

4.3.2.b Densité d'états :

La densité d'états est un outil essentiel pour analyser comment les électrons occupent les différents niveaux d'énergie dans un matériau. Des calculs de densités d'états totales et

partielles sont effectués sur l'oxyde CeO_2 dopé à l'argent sur une plage d'énergie s'étendant de -5 eV à 5 eV. Les résultats de ces calculs sont présentés dans les **Figures 3-5**. En examinant la densité d'état totale (TDOS), nous pouvons observer que, même lorsque l'atome de cérium dans CeO_2 est substitué par des atomes d'argent à des concentrations de 3.125 %, 6.25 % et 12.5 %, le matériau conserve ses propriétés semi-conductrices. Cela suggère que le dopage à l'argent n'a pas transformé fondamentalement la nature du matériau en tant que semi-conducteur. Pour mieux comprendre comment les orbitales des atomes individuels contribuent à cette densité d'états, nous avons également analysé les densités d'états partielles (PDOS) des composés pour chaque concentration. Cette analyse permet d'identifier comment les niveaux d'énergie associés à des orbitales spécifiques sont affectés par le dopage à l'argent, offrant ainsi une vision plus détaillée de la structure électronique du matériau dopé.

Dans le cas de spin up, la bande de valence dans les plages de [-4,5 eV à 0 eV], [-4,4 eV à 0 eV] et [-4.7 eV à 0 eV] est principalement composée d'orbitales O-2p et Ag-4d. À des concentrations de 3.125 %, 6.25 % et 12.5 % d'argent respectivement, les orbitales Ce-4f et O-2p dominent la bande de conduction dans les plages [0 eV à 3.31 eV], [0 eV à 3.25 eV] et [0 eV à 3.14 eV]. Dans le cas de spin down, un nouvel état localisé est apparu au-dessus du niveau de Fermi. Pour une concentration de 3.125 %, l'orbital O-2p est prédominant, cependant, pour des concentrations de 6.25 % et 12.5 %, on observe des contributions plus importantes des états Ag-4d, ainsi qu'une plus faible contribution provenant des orbitales O-2p. Cela peut être dû à la longueur de la liaison et à l'environnement de l'Ag et des atomes d'O qui l'entourent dans les supercellules. Ainsi, le dopage Ag induit des états donneurs localisés qui contiennent une plus grande contribution des orbitales Ag-4d ainsi qu'une plus petite proportion d'états O-2p, qui varie en fonction de la concentration en Ag. Ceci démontre l'hybridation d'Ag-d et O-2p près du niveau de Fermi. Les électrons d'Ag-d contribuent de manière significative à la bande de valence et à la bande de conduction. Les électrons de VB peuvent être excités vers les IELs et puis vers CB, en fait, certains électrons pourraient être y être piégés, mais cela ne remplace pas la transition fondamentale de la bande de valence à la bande de conduction. Ceci est cohérent avec les résultats des structures de bandes calculées.

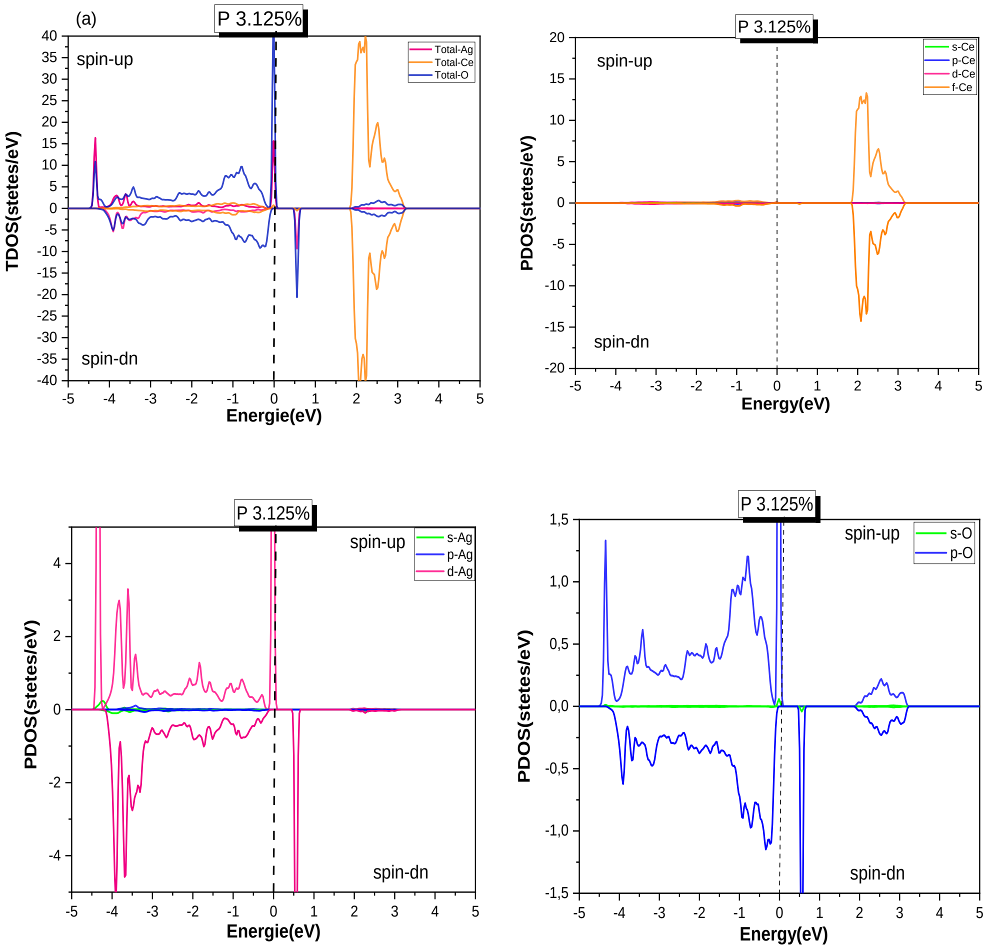
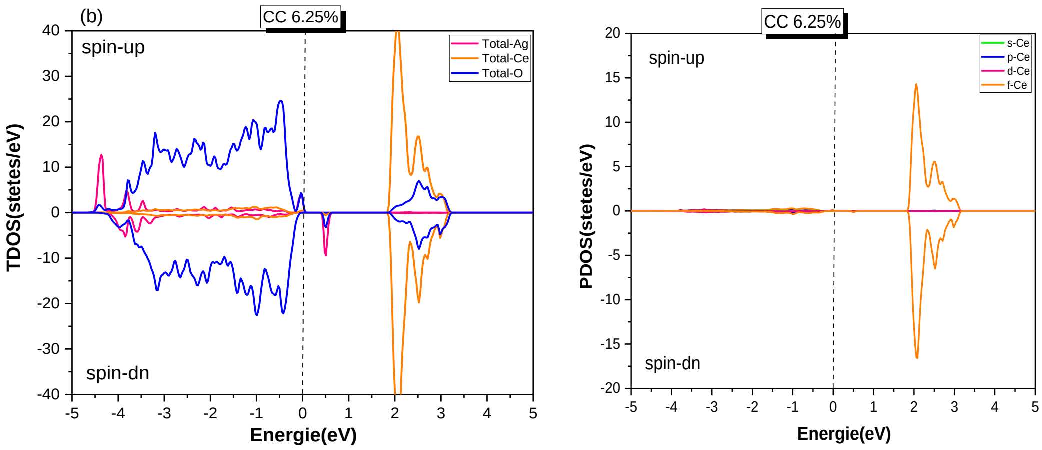


Figure 3 : densité totale (TDOS) et partielle (PDOS) des états de $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ [x = 3.125 % (P)]



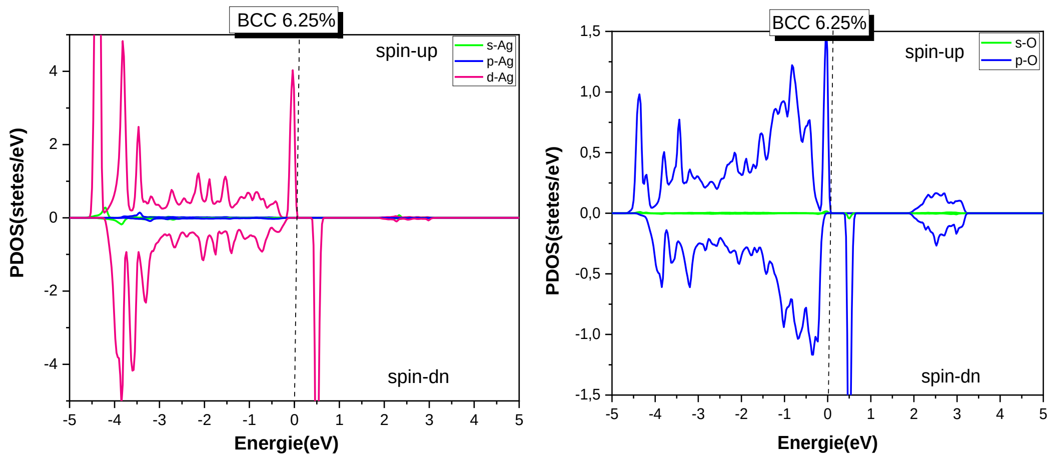


Figure 4 : densité totale (TDOS) et partielle (PDOS) des états de $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ [x = 6.25 % (CC)

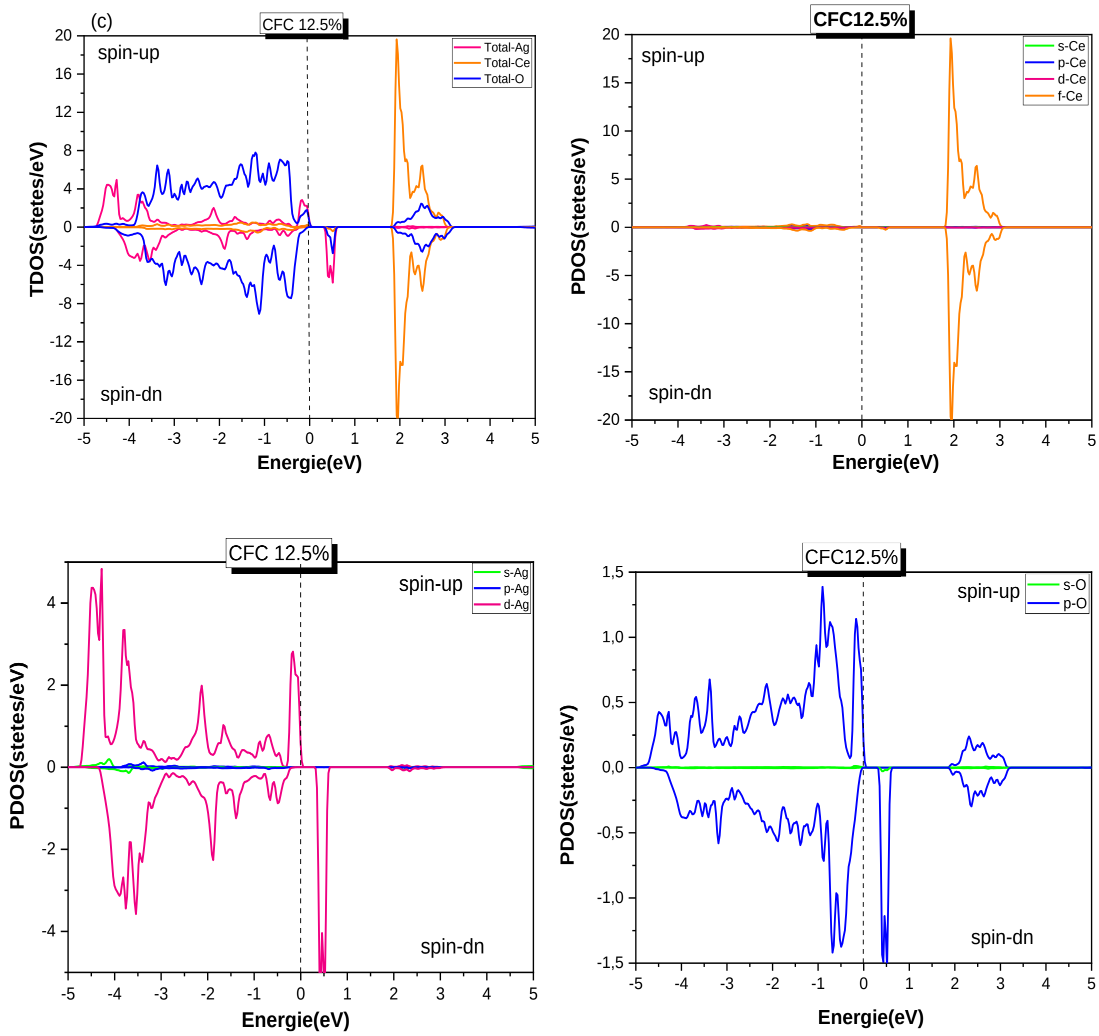


Figure 5 : densité totale (TDOS) et partielle (PDOS) des états de $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ [x = 12.5 % (CFC)]

4.3.3 Propriétés magnétiques

Cette section traite du magnétisme de CeO_2 dopé à l'argent en utilisant des calculs de polarisation de spin pour étudier son comportement magnétique. Initialement, CeO_2 non dopé ne présente pas de moment magnétique, ce qui signifie qu'il possède une nature non magnétique. Cependant, en dopant le CeO_2 avec des atomes non magnétiques d'argent de la famille des 4d, les composés dopés $Ce_{1-x}Ag_xO_2$, à différentes concentrations (3.125 %, 6.25 % et 12.5 %), développent des moments magnétiques.

Les moments magnétiques totaux pour les supercellules varient peu avec les différentes concentrations de dopage à l'argent, restant respectivement à 2.992 µB, 2.994 µB et 2.998 μ_B pour des concentrations de 3.125 %, 6.25 % et 12.5 % (**Tableau 2).** Cette stabilité des valeurs de M_{tot} peut être attribuée au remplacement d'un seul atome d'Ag dans la structure, indiquant que même une petite quantité d'Ag a un impact significatif sur la génération des propriétés magnétiques dans le composé CeO_2. Les atomes d'argent dopés dans CeO_2, bien qu'initialement non magnétiques, ont un impact considérable sur la création d'un moment magnétique dans le matériau hôte. Par conséquent, ces impuretés d'argent semblent jouer un rôle efficace dans l'apparition des propriétés magnétiques, ce qui correspond aux observations expérimentales rapportées dans la référence [8].

Tableau 2 : bande interdite (Eg en eV) et moment magnétique total (en μ_B, magnéton de Bohr) de Ag/CeO_2 pour les réseaux : P, CC et CFC, pour les cas de spin up et de spin down.

	Gap (eV)		**Moment magnétique (μ_B)**
	$E_{g\uparrow}$ (eV)	**$E_{g\downarrow}$ (eV)**	
Ag/CeO_2(P)	**1.890**	**0.615**	**2.992**
Ag/CeO_2(CC)	**1.883**	**0.359**	**2.994**
Ag/CeO_2(CFC)	**1.857**	**0.451**	**2.998**

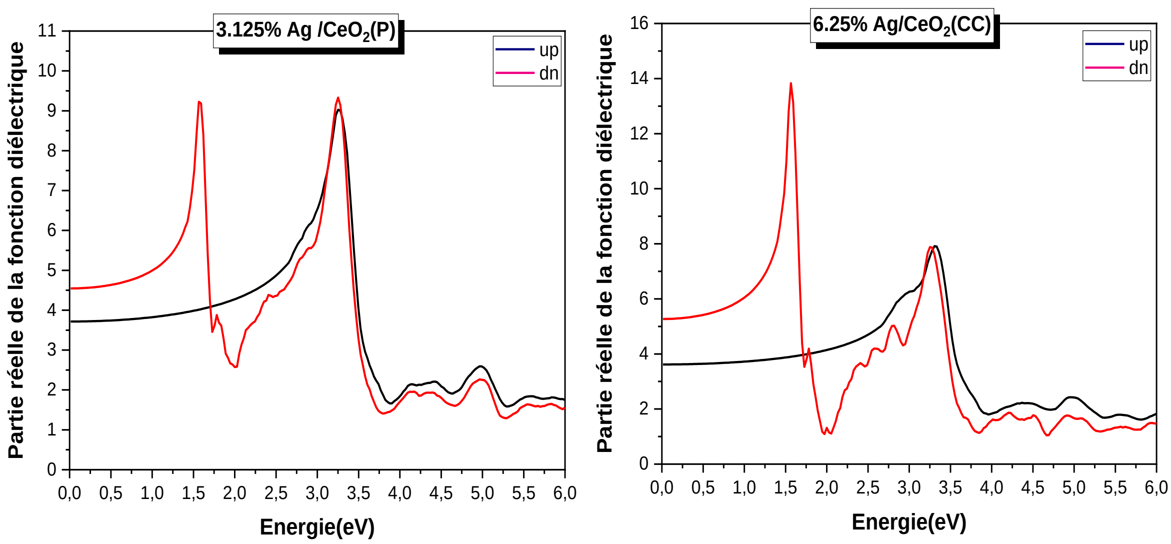
4.3.4 Propriétés optiques

Les caractéristiques optiques des matériaux revêtent une importance essentielle, car elles déterminent les performances du matériau dans le développement de dispositifs optoélectroniques. Par conséquent, les paramètres optiques, tels que la fonction diélectrique et

les spectres d'absorption des composés $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ (x = 3.125%, 6.25% et 12.5%), été calculés dans la plage d'énergie de 0 à 6 eV pour les deux canaux de spin, comme le montrent les **Figures 6, 7 et 8.**

La partie réelle de la fonction diélectrique est une mesure de la polarisation induite dans le $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ en fonction d'un champ électrique, comme le montre la **Figure 6.**

La partie réelle de la fonction diélectrique est une mesure de la polarisation induite dans le $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ en fonction d'un champ électrique externe appliqué. Dans l'état de spin down, la valeur de $\varepsilon_1(\omega)$ atteint ses valeurs maximales de 9.91 et 9.58 à 1.62 eV et 3.3 eV, respectivement, pour le réseau P (3.125%). Pour le réseau CC (6.25%), $\varepsilon_1(\omega)$ atteint ses valeurs maximales de 15.37 et 8.26 à 1.59 eV et 3.36 eV, respectivement. ε_1 (ω) a des valeurs maximales de 10.07 et 7.03 à 2.33 eV et 3.11 eV dans le réseau CFC (12.5%), respectivement. Cependant, dans l'état de spin up, seules des valeurs maximales proches de celles de CeO_2 ont été observées. ε_1 (ω) atteint sa valeur maximale de 9.50 à 3.25 eV pour le réseau P (3.125%). Pour le réseau CC (6.25%), ε_1 (ω) atteint sa valeur maximale de 8.50 à 3.3 eV. Alors que dans le réseau CFC (12.5%) ε_1 (ω) atteint sa valeur maximale de 8.26 à 3.25 eV.



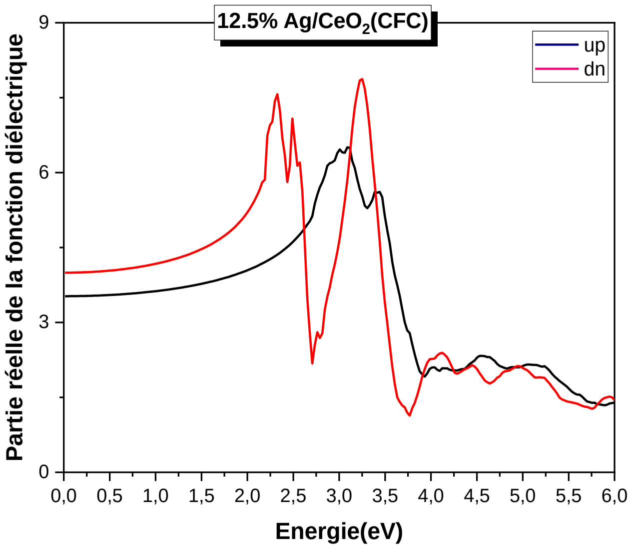


Figure 6 : partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique (eV) de $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ [x = 3.125 % (P), 6.25 % (CC) et 12.5 % (CFC)] pour les spins up et down.

Les valeurs de la constante diélectrique statique ε_1 (0) pour toutes les structures $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ (x = 3.125%, 6.25% et 12.5%) sont indiquées dans le **Tableau 3**. Pour CeO_2 dopé à l'Ag, les valeurs de la constante diélectrique statique ε_1 (0) sont plus petites que celles du CeO_2 non dopé dans les deux états de spin up et spin down. Cela est cohérent avec le modèle de Penn [$\varepsilon_1(0) = 1 + (h\ \omega_p/E_g)^2$] [9], où la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est fortement liée à la bande interdite du matériau. Le dopage Ag affecte la bande interdite et diminue sa valeur, ce qui confirme les résultats et illustre la réponse du matériau aux champs électriques statique. Dans le cas de spin down, le constant diélectrique statique du CeO_2 dopé connaît des variations qui se succèdent de manière réversible. Autrement dit, elle passe par des phases de diminution, d'augmentation, puis de nouvelle diminution à des concentrations de dopants de 3.125 %, 6.25 % et 12.5 %, respectivement. En revanche, l'écart de bande (gap) suit une tendance inverse, passant d'une augmentation à une diminution, puis à une nouvelle augmentation. Cette observation est en accord avec la relation entre la réponse diélectrique et l'énergie de la bande interdite, indiquant que plus l'énergie de la bande interdite est élevée, plus le constant diélectrique est bas, et vice versa.

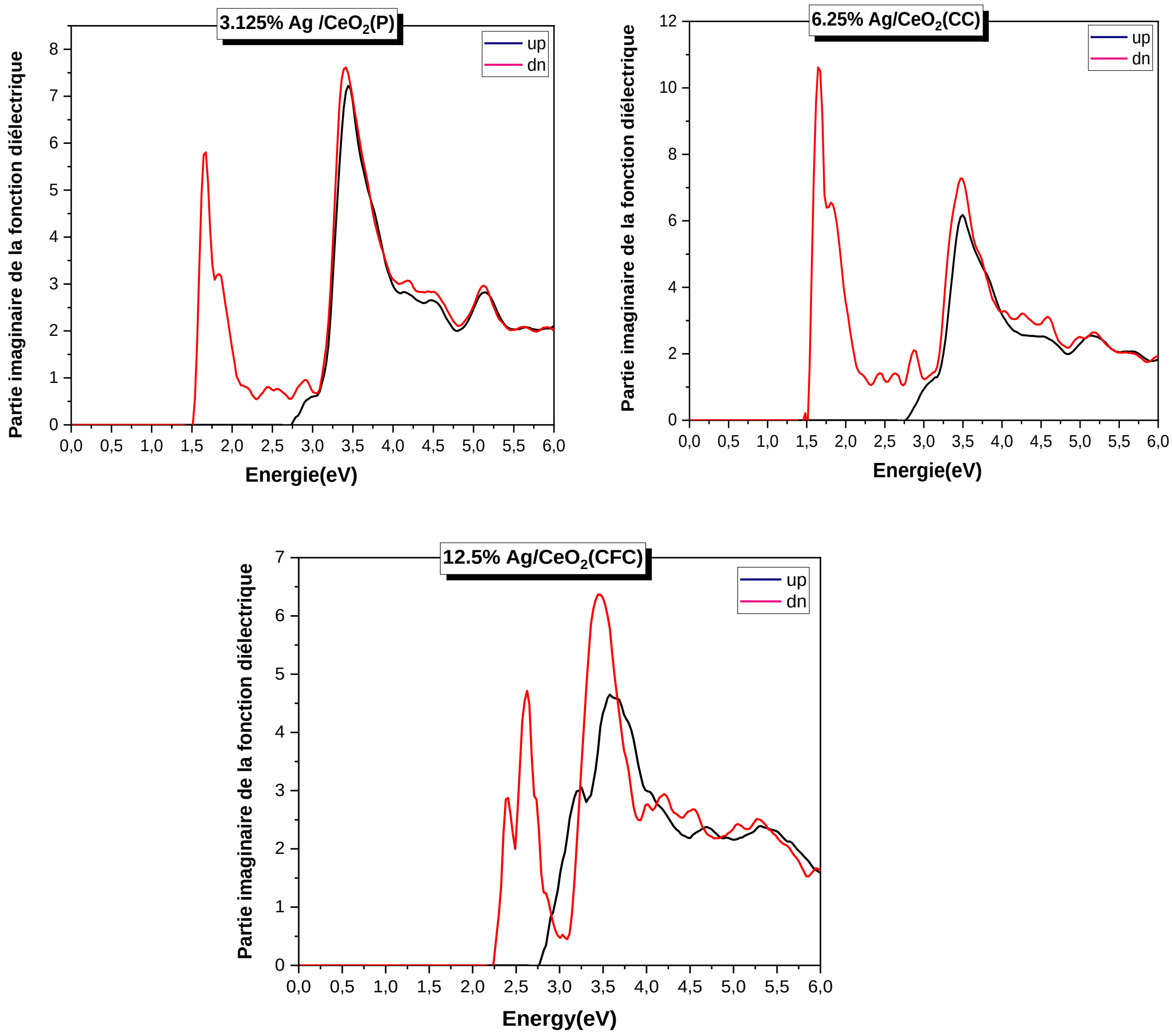


Figure 7 : partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique (eV) de $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ [x = 3.125 % (P), 6.25 % (CC) et 12.5 % (CFC)] pour le spin up et spin down.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est étroitement liée à la densité des états et à la matrice des quantités de mouvement Les transitions inter bandes se produisent entre les états occupés et les états inoccupés dans la zone de Brillouin [10]. La **Figure 7** révèle des pics distincts dans le spectre diélectrique à différentes énergies, couvrant la plage de [1.5 à 6 eV]. Les formes de $\varepsilon_2(\omega)$ du CeO_2 dopé à l'argent pour les trois concentrations dans l'état de spin up sont similaires. On observe un pic intense dans la plage visible, ainsi qu'un léger décalage de 0,2 eV dans le gap optique. Dans le cas de spin down, on remarque l'apparition d'un pic intense situé dans la zone visible à 1.65 eV, 1.62 eV et 2.59 eV pour des concentrations de 3.125 %, 6.25 % et 12.5 %, respectivement. Les diverses configurations de dopage à l'argent ont principalement un impact sur les propriétés optiques dans la région des basses énergies. La transition inter-bande de l'état occupé (O-2p) à l'état non occupé (Ce-4f)

pour le spin up est à l'origine de ces pics, des états occupés (O-2p) vers les états inoccupés (Ag-4d) pour le spin down. Sous l'irradiation par la lumière visible, le pic principal peut avoir un impact significatif sur les performances photo catalytiques.

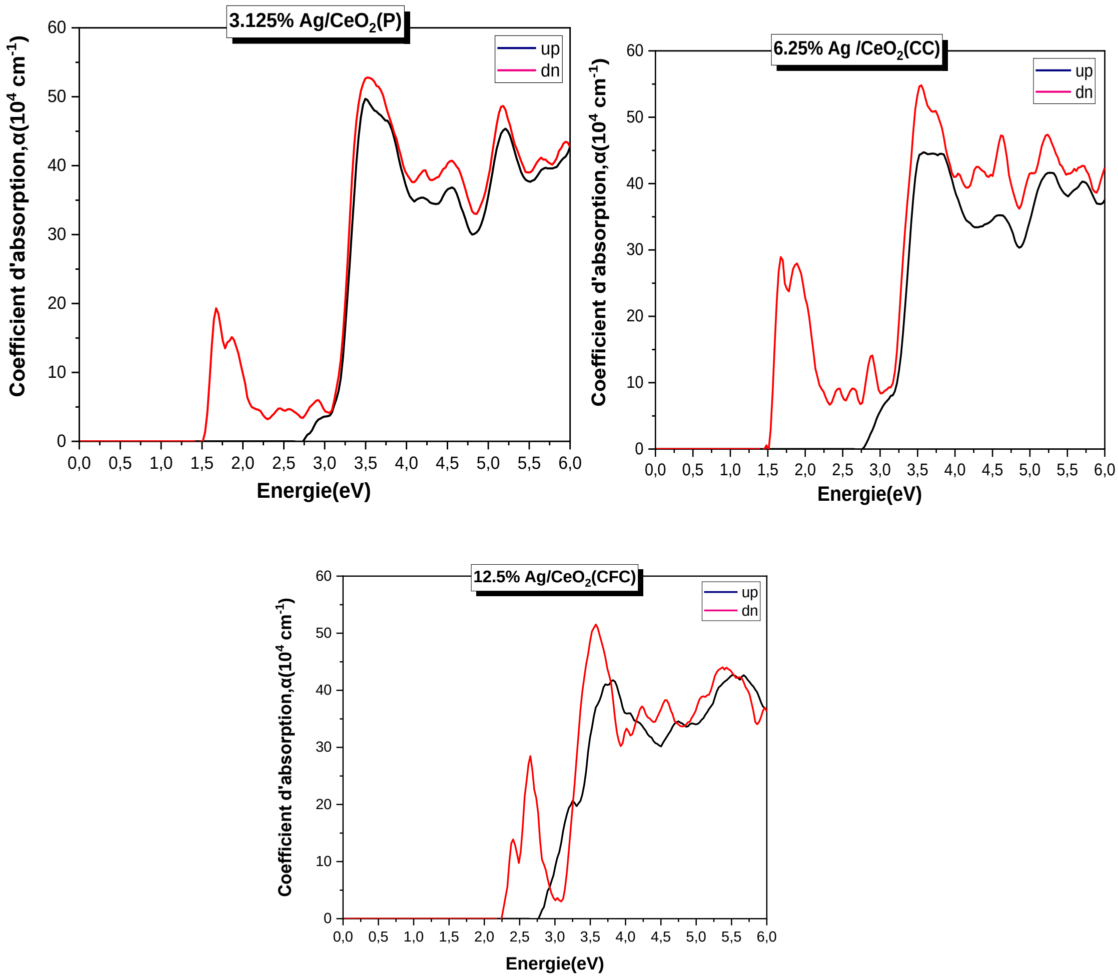


Figure 8 : absorption optique α (ω) en fonction de l'énergie photonique (eV) de $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ [x = 3.125 % (P), 6.25 % (CC) et 12.5 % (CFC)] pour le spin up et down.

Les courbes d'absorption du CeO_2 dopé sont présentées dans la **Figure 8**. Dans le cas de spins majoritaire, le bord d'absorption présente un décalage vers le rouge de 0,2 eV et se trouve dans région visible. Ce décalage peut être attribué à un rétrécissement secondaire de la bande interdite pour les trois concentrations de 3.125 %, 6.25 % et 12.5 %. En revanche, pour les spins minoritaires, les courbes d'absorption révèlent de nouveaux pics d'absorption dans le domaine visible. Un pic d'absorption est apparu autour de 1,75 eV pour des concentrations de substitution d'atomes d'argent de 3.125 % et 6.25 %, et son intensité a augmenté avec l'accroissement de la concentration d'argent. Le bord d'absorption a de nouveau décalé vers le rouge à 1.5 eV. Ce décalage vers le rouge peut être expliqué par l'excitation des électrons de

la bande de valence vers les états Ag-4d non occupés. On observe également pics supplémentaires d'intensité faibles vers 2.90 eV et 2.65 eV. Lorsque la concentration de dopant Ag est portée à 12.5 %, l'excitation de la bande de valence vers l'état Ag 4d donne naissance à un nouveau pic d'absorption situé à 2.65 eV au-dessus du précédent (3.125 % et 6.25 %). Par conséquence, la substitution de Ce par Ag serait un moyen efficace pour obtenir un photo catalyseur de CeO_2 dopé à l'Ag dans le visible. Cependant, en comparaison avec le CeO_2 non dopé, les pics d'absorption primaire de CeO_2 dopé à l'Ag dans la région UV sont améliorés. Le système CeO_2 dopé à l'Ag pourrait également être avantageux et précieux dans les dispositifs optoélectroniques UV.

Tableau 3. Constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ de $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ [x = 3.125 % (P), 6.25 % (CC) et 12.5 % (CFC)] pour le spin up et down.

$\varepsilon_1(0)$ (eV)	**P**	**CC**	**CFC**
$\varepsilon_1(0)^{up}$	**3.71**	**3.66**	**3.54**
$\varepsilon_1(0)^{dn}$	**4.51**	**5.32**	**4.00**

4.4 Conclusion

Le code Wien2k est utilisé pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des systèmes $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ (x = 3.125%, 6.25%, et 12.5 %) en utilisant la DFT selon la méthode FPLAPW basée sur des calculs ab-initio. Les propriétés électroniques révèlent une réponse semi-conductrice avec un bande interdite indirecte pour toutes les concentrations, ainsi que l'existence d'un niveau d'énergie d'impureté isolé situé au sommet de la bande VB pour le canal de spin down. De plus, les composés dopés $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ ont un moment magnétique total proche de 2.99 μ_B aux différentes concentrations. Les impuretés d'argent améliorent de manière significative l'activité photocatalytique de l'oxyde de CeO_2 dans le domaine de la lumière visible et UV. Ces résultats sont prédictifs et servent de références dans un large éventail de recherches scientifiques expérimentales et théorique.

Références

[1] Schwarz, K., et al.(2010). Mol Phys, 108(21–23), 3147–3166.

[2] Blaha, P., et al.(2018).Karlheinz Schwarz, Techn, Universität Wien, Austria. ISBN 3-9501031-1-2.

[3] Blaha, P.,et al. (1990). Comput Phys Commun, 59–339.

[4] Perdew, J.P.,et al. (1996). Phys Rev Lett, 77–3865.

[5] Perdew, J.P., et al. (2008). Phys Rev Lett, 100(13), 136406.

[6] Murnaghan, F.D. (1944). Proc Natl Acad Sci USA, 30(9), 244.

[7] Rajesh, K., et al. (2020). Optik, 216, 164800.

[8] Tian, D., et al. (2016). Solid State Commun, 231, 68–79.

[9] Penn, D.R. (1962). Phys Rev, 128(5), 2093.

[10] Dar, S.A., et al. (2019). RSC Adv, 9(17), 9522–9532

Chapitre 5

Impact du co-dopage de (Pd, Pt) et (Mo, W) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de CeO_2

Table des matières

5.1 Introduction

L'étude des propriétés physiques des matériaux dopés est d'une importance capitale pour comprendre et exploiter leurs comportements spécifiques. Dans le cas de l'oxyde de cérium (CeO_2), un matériau ayant fait l'objet de nombreuses études en raison de ses applications dans les domaines de la catalyse, de l'énergie et de l'électronique, l'ajout simultané de dopants (le co-dopage), tels que le palladium (Pd), le platine (Pt), le molybdène (Mo) et le tungstène (W) a suscité un intérêt considérable.

Cette étude se concentre sur l'évaluation des effets du co-dopage de Pd/Pt et Mo/W sur les propriétés physiques du CeO_2, en utilisant des calculs de premiers principes. Ceux-ci basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent d'obtenir des informations précises sur la structure électronique, les énergies de liaison, les propriétés magnétiques et les comportements électroniques des matériaux. L'objectif principal est d'examiner en détail comment les co-dopants affectent les caractéristiques clés de CeO_2, notamment la conductivité, la stabilité structurale et les moments magnétiques induits. Plus précisément, nous analyserons les variations des propriétés électroniques entre les systèmes dopés et non dopés, tout en explorant les mécanismes fondamentaux responsables de ces changements. Les résultats de cette recherche pourraient fournir des informations précieuses pour la conception et le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées pour diverses applications.

5.2 Détails de calculs

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] est utilisée pour prédire la stabilité magnétique, les propriétés électroniques et les propriétés optiques des systèmes co-dopés (Pd-Pt/CeO_2) et (Mo-W/CeO_2). Cette analyse se base sur la méthode des ondes planes augmentées avec une approximation linéaire et prend en compte le potentiel total ainsi que les orbitales locales (FP-LAPW+lo**)** [4] au moyen du programme Wien2k [5]. L'interaction d'échange est traitée à l'aide de la fonctionnelle PBE-sol de Perdew-Burke- Ernzerhof reviséee [6]. Les calculs sont effectués avec des supercellule de 24 atomes, construits en prenant des cellules unitaires standard de structure fluorite avec une symétrie cubique de taille 2×2×2. Dans le cadre du processus du co-dopage, deux atomes à savoir Pd et Pt ainsi que W et Mo, sont substitués par deux atomes de cérium (Ce) dans une supercellule de dimensions 2×2×2. Ce qui donne une concentration de dopage de 25%. Les paramètres "lmax" et "Gmax" sont des

éléments clés dans les simulations théoriques de structure électronique des matériaux. "l_{max}" représente la valeur maximale du nombre quantique orbital "l" et contrôle le niveau de détail dans la description des fonctions d'onde électroniques à l'intérieur des atomes. Plus "l_{max}" est élevé, plus la représentation des orbitales atomiques est précise, ce qui améliore la qualité des calculs, mais augmente la charge de calcul. D'autre part, "G_{max}" correspond à la valeur du vecteur d'onde maximal utilisé dans une série de Fourier pour représenter les fonctions d'onde électroniques dans l'espace réciproque. En augmentant "G_{max}", on intègre davantage de vecteurs d'onde, ce qui améliore la description des fonctions d'onde dans la région interstitielle entre les atomes, conduisant ainsi à des calculs plus précis, notamment dans le contexte de la modélisation de structures cristallines. Le choix de ces paramètres dépend des besoins de précision de la simulation et des ressources de calcul disponibles.

Dans cette étude théorique, la valeur maximale de "l" pour les ondes partielles à l'intérieur des sphères atomiques est fixée à l_{max} = 10. De plus, nous avons utilisé une série de Fourier avec des vecteurs d'onde dans la région interstitielle, utilisant G_{max} = 12 a.u. Une séparation d'énergie de -6.0 Ry est utilisée entre les niveaux d'énergie de cœur et ceux des électrons de valence pour éviter les fuites de charge. Les rayons muffin-tin (R_{MT}) pour les atomes sont 2.25 a.u pour Ce, 1.93 a.u. pour O, 2.20 a.u, pour Pd, 2.30 a.u pour Pt, 2.23 a.u. pour Mo et 2.25 a.u pour W respectivement. Nous avons opté pour une valeur de $R_{MT}\times K_{max}$ = 7, ce qui détermine la taille de la matrice, où K_{max} représente la limite des ondes planes et R_{MT} correspond au rayon muffin-tin le plus petit de tous les atomes. Le maillage Monkhorst-Pack de taille 10×10×10 est utilisé pour les intégrations de Brillouin. Le processus d'itération auto-cohérent est répété jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale atteigne une valeur inférieure à 0.01 mRy par unité de formule.

5.3 Résultats et discussions

5.3.1 Etude des propriétés structurales

Les propriétés structurales des composés co-dopés à base de CeO_2 sont analysées en détail. Les courbes d'optimisation du volume (**Figure 1**) sont générées pour évaluer la stabilité de phase des matériaux à la fois dans leurs états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). Il est intéressant de noter que l'état ferromagnétique présente une énergie inférieure à celle de l'état non magnétique, par conséquent les composés (Pd-Pt/CeO_2) et (Mo-

W/CeO_2) sont stables dans l'état ferromagnétique. De plus, les paramètres structuraux sont optimisés en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [7].

Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 1** et sont comparés aux valeurs expérimentales ainsi qu'avec des résultats de calcul antérieurs relatifs à l'oxyde de cérium pur, tels qu'ils sont rapportés dans la littérature [8 ,9,10]. Les paramètres des structures co-dopées sont inférieurs à ceux du CeO_2 pur. Le composé (Pd-Pt/CeO_2) présente une constante de réseau légèrement inférieure à CeO_2 estimé à 5.350 Å, tandis que le composé (Mo-W/CeO_2) présente une constante de réseau plus basse, équivaut à 5.312 Å. Cette diminution des paramètres structuraux peut être attribuée à la différence de rayon atomique entre Ce et les éléments dopants.

Pour le module de compressibilité, le composé CeO_2 affiche une valeur variant de 190.99 GPa à 220 GPa. Le composé (Pd-Pt/CeO_2) présente un module de compressibilité légèrement plus bas estimé par 191.54GPa, tandis que le composé (Mo-W/CeO_2) présente le module de compressibilité le plus élevé, mesuré à 214.56 GPa.

Ces résultats suggèrent que l'introduction des dopants Pd, Pt, W et Mo entraîne une modification de la structure cristalline du CeO_2, avec une réduction des paramètres structuraux. Cette modification de la structure peut avoir des implications significatives sur les propriétés et les performances des matériaux dopés, en particulier dans des applications technologiques avancées.

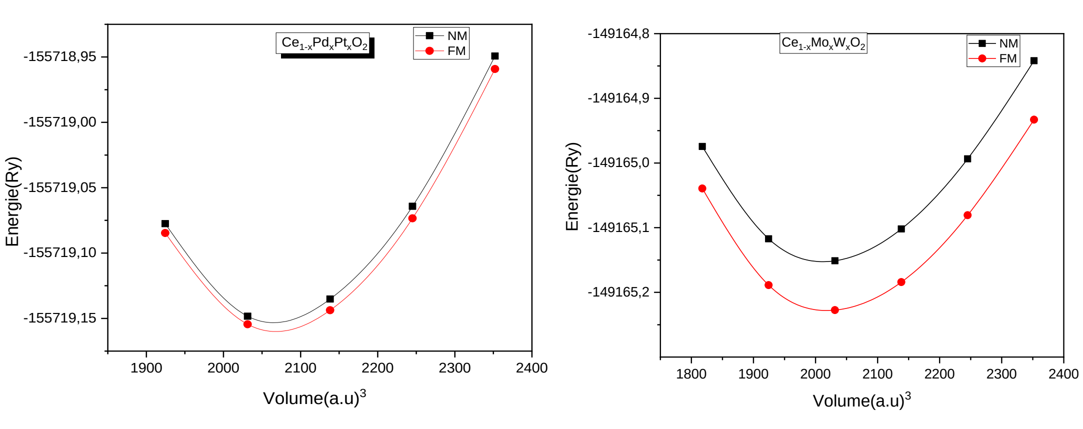


Figure 1 : courbe d'optimisation de volume pour les systèmes Pd-Pt/CeO_2 et Mo-W/CeO_2 dans les phases NM et FM.

Tableau 1 : constantes de réseau à l'équilibre calculées, module de compression et volume de la cellule pour les systèmes co-dopés (Pd-Pt/CeO_2) et (Mo-W/CeO_2).

Composition	**a (Å)**	**B (GPa)**	**volume (Å^3)**
CeO_2	**5.41 [10], 5.48[11] 5.366[12] 5.39[13] 5.411[15], 5.406[16]**	**220[10] 192.7 [17] 210.1[18], 201[19], 187[11]**	**--**
(Pd-Pt/CeO_2)	**5.350**	**191.54**	**2066.90**
(Mo-W/CeO_2)	**5.312**	**214.56**	**2022.59**

5.3.2 Etude des propriétés électroniques

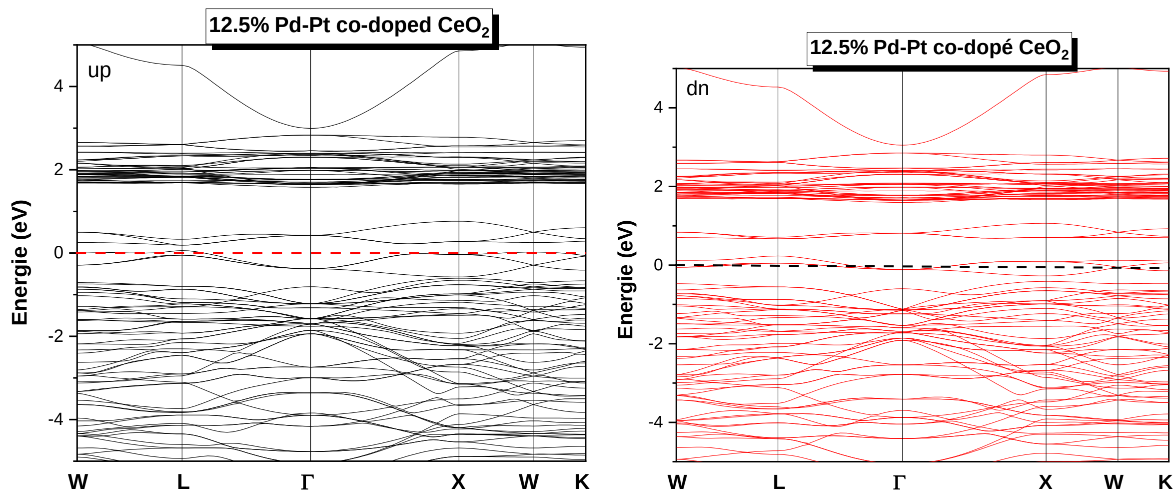
Cette section examine les structures de bandes (BS), la densité d'états totale (TDOS) et la densité d'états partielle (PDOS) des systèmes co-dopés (Pd-Pt/CeO_2) et (Mo-W/CeO_2). Les résultats obtenus pour ces systèmes sont présentés dans les **Figures 2, 3 et 4**. Les structures de bandes électroniques polarisées en spin sont calculées à l'aide d'un champ auto-cohérent (SCF) et tracées le long de différentes directions hautement symétriques (W-L-Γ-X-W-K) dans les zones de Brillouin (BZ), couvrant une plage d'énergie de -5 eV à 5 eV.

La **Figure 2** représente les structures de bandes des composés pour les deux cas de spins up et down. Le calcul des structures de bandes vise à prédire la valeur de l'énergie de la bande interdite, un paramètre crucial dans les dispositifs optoélectroniques et spintroniques. L'énergie de la bande interdite représente la différence entre les niveaux d'énergie des bandes de conduction les plus basses et des bandes de valence les plus élevées pour les deux spins [12]. Elle permet de déterminer la nature (directe ou indirecte) d'un semi-conducteur. Les composés co-dopés exhibent des comportements différents selon les éléments dopants utilisés. Dans le cas de (Pd-Pt), ces composés montrent un comportement métallique, tandis que dans le cas de (Mo-W), ils présentent un comportement semi-conducteur dans les deux cas de spins. Une caractéristique intéressante est que (Mo-W) présente une bande interdite directe située au même point (X-X) de la zone de Brillouin (BZ). Les énergies des bandes interdites des composés sont répertoriées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : gap énergétique (eV) et moment magnétique total (μ_B) des systèmes co-dopés (Pd-Pt/CeO_2) et (Mo-W/CeO_2).

Energie de gap (eV)	up	down	Moment magnétique total (μ_B)
(Pd-Pt/CeO_2)	**0**	**0**	**1.91**
(Mo-W/CeO_2)	**0.396**	**2.190**	**4.06**

Dans le cas du co-dopage au Pd et Pt, et pour les deux cas de spin up et down, la bande de valence s'est déplacée vers le haut au-delà du niveau de Fermi (E_F), ce qui révèle un caractère métallique. Cette transformation est due à la forte interaction entre les atomes de dopage et les atomes d'oxygène, qui favorise la formation de liaisons métalliques. En revanche, l'incorporation des éléments co-dopants Mo et W conduit à la formation d'un matériau semi-conducteur. Pour le spin up, apparition des niveaux d'énergie près du niveau de Fermi, alors que pour le spin down la bande de valence s'est déplacée vers le bas. Les écarts de bande électronique sont de 0.396 eV (spin up) et 2.190 eV (spin down).



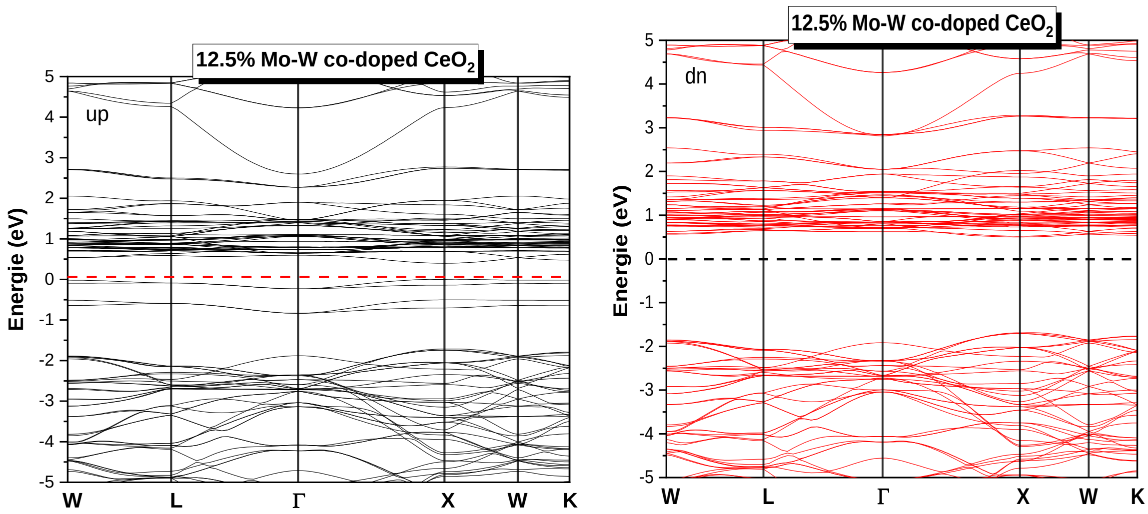


Figure 2 : structures de bande polarisées en spin pour les systèmes co-dopés (Pd-Pt/CeO_2) et (Mo-W/CeO_2).

La densité des états (DOS) fournit des informations sur les transitions électroniques entre les niveaux de bandes de valences et de conduction, ainsi que sur l'occupation des états dans un intervalle d'énergie spécifique. Les TDOS et PDOS des structures optimisées des composés co-dopés (Pd-Pt/CeO_2) et (Mo, W/CeO_2) sont tracées et projetées entre -5 eV et 5 eV, avec le niveau de Fermi fixé à 0 eV. Les résultats montrent que les composés co-dopés Pd-Pt/CeO_2 présentent un comportement métallique ferromagnétique, tandis que Mo-W/CeO_2 présentent un comportement semi-conducteur ferromagnétique comme indiqué dans les **Figures 3 et 4**.

Les électrons provenant des orbitales (Pd-4d, Pt-5d) et (Mo-4d, W-5d) contribuent de manière significative à la bande de valence et à la bande de conduction respectivement, pour CeO_2 co-dopé (Pd-Pt) et (Mo-W). Bien que des électrons de la bande de valence puissent être conduits vers les niveaux d'énergie des impuretés et finalement vers la bande de conduction, certains électrons peuvent être piégés à l'intérieur. Il est important de noter que cette transition ne remplace pas la transition fondamentale de la bande de valence à la bande de conduction. Ces résultats sont en accord avec les structures de bandes calculées. L'analyse des DOS révèle que les états dominants sont les orbitales Ce-4f, O-2p, Pd-4d, Pt-5d Mo-4d et W-5d. Dans le cas du CeO_2 co-dopé au palladium et platine, le maximum de la bande de valence (VBM) se situe juste en dessous du niveau de Fermi et est principalement attribué à l'état Pd-4d, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) se déplace vers des énergies plus basses et contient l'état Pt-5d et Ce-4f. Cependant, dans le cas du CeO_2 co-dopé au molybdène et

tungstène, on observe une contribution plus significative des orbitales Mo-4d et W-5d dans la bande de valence en dessous du niveau de Fermi, ainsi qu'une contribution importante de l'état Ce-4f dans la bande de conduction. Cette augmentation des contributions d'états électroniques dans les bandes de valence et de conduction modifie la structure de bandes, entraînant une réduction de l'écart d'énergie (band gap) des composés co-dopés, en accord avec les valeurs estimées des structures de bandes.

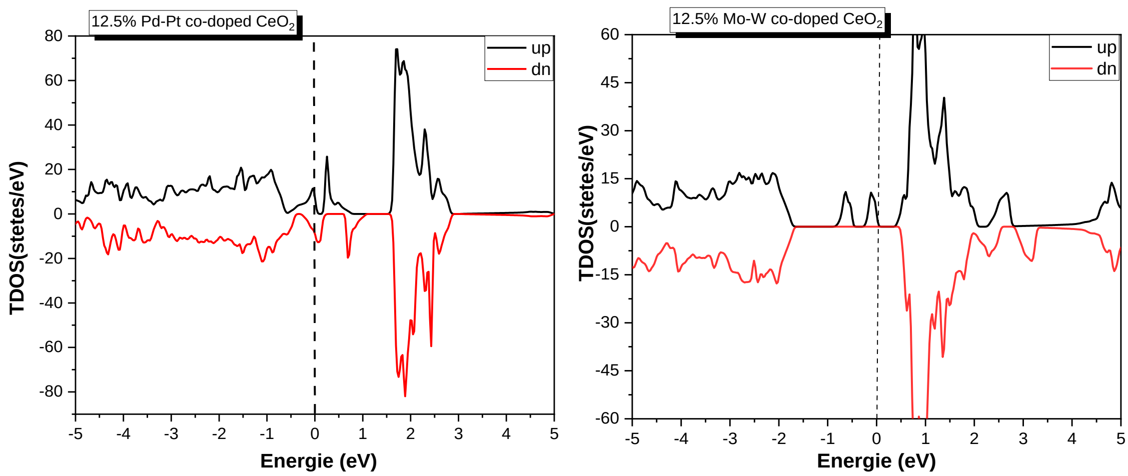


Figure 3 : densités d'états totales pour les systèmes co-dopés (Pd-Pt/CeO_2) et (Mo-W/CeO_2).

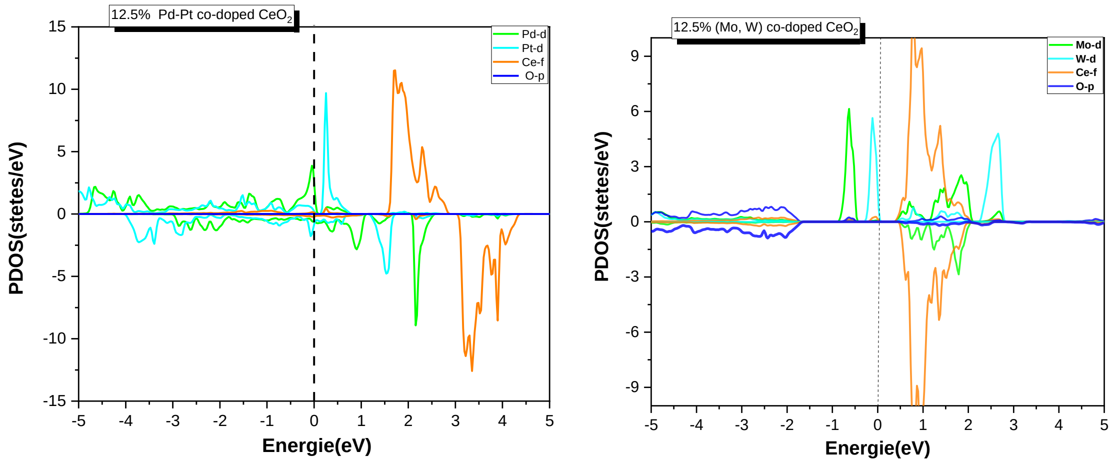


Figure 4 : densités d'états partielles pour les systèmes co-dopés (Pd-Pt/CeO_2) et (Mo-W/CeO_2).

5.3.3 Etude des propriétés magnétiques

L'émergence du magnétisme dans l'oxyde de cérium (CeO_2) peut être discutée en relation avec l'incorporation d'impuretés métalliques de molybdène (Mo) et de tungstène (W) qui favorisent la fonctionnalité du spin. Dans sa forme pure, CeO_2 présente une nature non

magnétique ce qui est en bon accord avec l'expérimentale [13]. Cependant, après dopage, la densité d'états (DOS) révèle un comportement asymétrique entre les canaux de spin haut et bas, ce qui indique que les composés co-dopés adoptent un comportement ferromagnétique.
Les moments magnétiques totaux par cellule sont calculés et répertoriés dans le **Tableau 2**. On observe que la substitution de deux atomes (Pd et Pt) aux atomes de cérium entraine une augmentation du moment magnétique total du composé co-dopé par rapport au CeO_2 non magnétique, atteignant une valeur estimée de 1.89 μ_B. En ce qui concerne l'oxyde de cérium co-dopé avec le molybdène et le tungstène, le moment magnétique total s'élève à 4.06 μ_B.

La distribution asymétrique des états dans les deux canaux de spin (haut et bas) indique le comportement magnétique de tous les composés dopés. Les électrons 4d et 5d des atomes de Pd, Pt, Mo et W sont responsables des moments magnétiques induits. Il convient de noter que la contribution des orbitales O-2p et Ce-4f aux moments magnétiques est faible. Ainsi, le co dopage au (Pd, Pt) et (Mo, W) transforme le semi-conducteur non magnétique CeO_2 en un semi-conducteur magnétique.

5.3.4 Etude des propriétés optiques de Mo-W / CeO_2

De nombreux phénomènes peuvent se produire lorsque la lumière se propage à travers les solides. Ils peuvent être quantifiés par plusieurs paramètres qui définissent leurs caractéristiques optiques [14]. Les modifications des propriétés électroniques se traduisent par des altérations des réponses optiques. En conséquence, nous avons calculé et représenté les propriétés optiques, telles que les parties réelles (dispersives) et imaginaires (absorbantes) de la fonction diélectrique, ainsi que les spectres d'absorption, pour Mo, W/ CeO_2, pour les orientations de spin up et down, comme illustré dans les **Figures 5, 6 et 7**. Les spectres optiques sont enregistrés dans la plage d'énergie des photons incidents de 0 à 6 eV. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique fournissent des informations cruciales sur les propriétés optiques du matériau. La partie réelle, décrit comment la lumière se propage à travers le matériau, tandis que la partie imaginaire est liée à l'absorption de la lumière par le matériau. En calculant les propriétés optiques pour chaque orientation spin up et spin down du matériau, on peut étudier comment la direction du spin affecte les réponses optiques. Les spectres d'absorption enregistrés dans la plage d'énergie des photons incidents permettent de comprendre quelles longueurs d'onde de la lumière sont absorbées par le matériau. Cela peut fournir des informations sur les bandes d'énergie électronique du matériau et les transitions électroniques possibles.

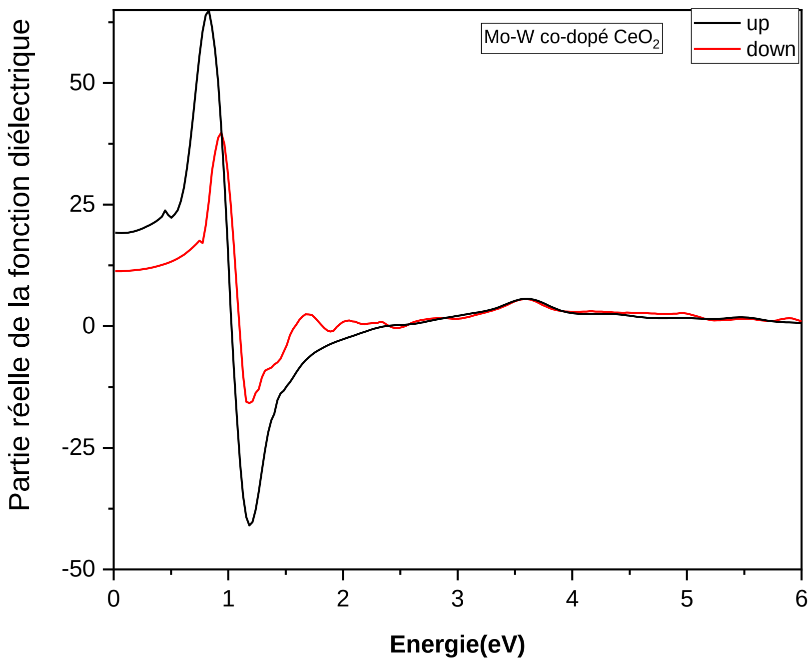


Figure 5 : partie réelle de la fonction diélectrique de Mo-W/CeO_2 dans les directions spin up et spin down**.**

Les résultats montrent que (Mo, W) / CeO_2 présente une constante diélectrique élevée ainsi que l'apparition de pics dans la région infrarouge de $\varepsilon_1(\omega)$. Ces pics sont dus aux vibrations du réseau et se caractérisent par une fréquence de résonance à 1 eV et ce, dans les deux canaux de spin up et down. Au-delà de cette fréquence, la partie réelle de la fonction diélectrique devient négative, augmentant son niveau d'énergie. Cette composante négative est appelée dispersion. La constante diélectrique statique ε_1 (0) s'élève à 11.30 pour l'orientation de spin up et à 19.23 pour l'orientation de spin down.

La **Figure 6** présente la composante imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, cette dernière offre des informations cruciales concernant l'énergie à laquelle l'absorption atteint son pic maximum. Ces données permettent de sélectionner un matériau approprié pour différentes applications de dispositifs recherchées[15]. Par rapport à CeO_2 pur, de nouveaux pics d'absorption émergent dans la plage infrarouge, s'étendant jusqu'à la région visible (de 0 à 3 eV) pour les composés co-dopés (Mo, W) /CeO_2. Ces pics sont dus au déplacement des électrons entre les orbitales Mo-4d ou W-5d au niveau de Fermi dans la bande de valence maximale (VBM) et les états inoccupés Ce-4f dans la bande de conduction maximale (CBM). En conséquence, des transitions électroniques se produisent entre les niveaux d'impuretés de la bande de valence et la bande de conduction.

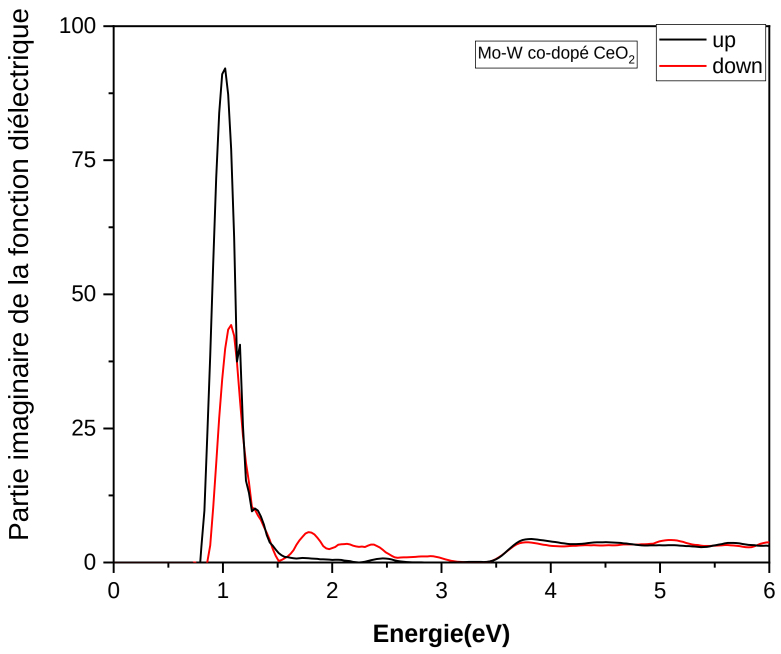


Figure 6 : partie imaginaire de la fonction diélectrique de Mo-W/CeO_2 dans les directions de spin up et down.

Le coefficient d'absorption est un paramètre essentiel pour caractériser les matériaux optoélectroniques. Les spectres d'absorption optique des composés co-dopés (Mo, W) / CeO_2, pour les cas de spin up et de spin-down, sont présentés dans la **Figure 7**. Ces spectres montrent une absorption significative dans la région infrarouge, mais ils sont également déplacés vers des énergies plus basses, ce qui se traduit par un décalage vers le rouge (redshift). Dans le cas de spin up, le spectre présente des pics d'absorption dans la plage de longueurs d'onde de 400 à 700 nm, tandis que dans le cas de spin-down, il montre une augmentation de l'absorption dans la région visible à 500 nm, s'étendant ensuite dans la région infrarouge. La présence de Mo provoque un décalage vers le bleu, du seuil d'absorption pour le canal de spin up et améliore considérablement l'absorption, avec un décalage vers le rouge (redshift) pour le canal de spin-down. L'augmentation de l'absorption observée découle directement des modifications apportées à la structure électronique et aux niveaux d'énergie par l'incorporation des dopants Mo (4d) et W (5d). La présence de ces dopants altère la structure de la bande électronique du CeO_2 en créant des niveaux d'énergie supplémentaires à proximité du niveau de Fermi au sein du matériau. Ces dopants génèrent des états électroniques localisés qui contribuent de manière significative au phénomène d'absorption observé.

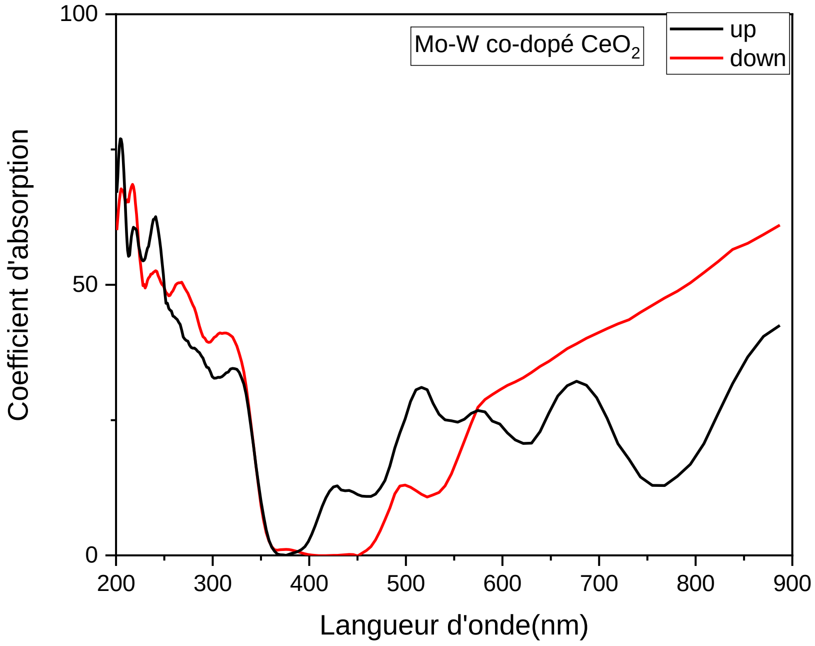


Figure 7 : coefficient d'absorption de Mo-W/CeO_2 dans les directions de spin up et spin down.

5.4 Conclusion

L'étude du co-dopage de CeO_2 aux (Pd-Pt) et (Mo-W) a révélé des résultats intéressants. Le co-dopage au (Pd-Pt) conduit à la formation d'un matériau métallique doté de propriétés magnétiques, tandis que le co-dopage au (Mo-W) conduit à la formation d'un matériau semi-conducteur avec des propriétés magnétiques. Du point de vue des propriétés optiques, (Mo, W) / CeO_2 se distingue par une amélioration de l'absorbance optique. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives passionnantes dans les domaines de la spintronique, des dispositifs électroniques et de l'électronique de puissance.

Références

[1] Zhang, X., et al. (2009). Journal of Physics: Condensed Matter, 21(10).

[2] Wang, Y., et al. (2012). Journal of Applied Physics, 111(9).

[3] Hohenberg, P., et al. (1964). Phys. Rev. B, 136.

[4] Wong, K.M., et al. (2013). Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.

[5] Schwarz, K., Blaha, P. (2003). Computational Materials Science, 28(2), 259-273.

[6] Perdew, J.P., et al. (2008). Physical review letters, 100(13), 136406.

[7] Murnaghan, F. D. (1944). The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol 30: 244-247.

[8] Gerward, L., et al. (1993). Powder Diffr. 8, 127-129.

[9] Mehrotra, S.,et al. (2006). Solid State Commun. 140, 313–317.

[10] Sevik, C., et al. (2009). Physical Review B 80, 014108.

[11] Da Silva, J. L. F., zt al. (2007). Physical Review B 75, 045121.

[12] Yao, K. L., et al. (2005). Solid State Communications, 133(5), 301-304.

[13] Gerward, L., et al. (2005). Journal of Alloys and Compounds. 400, 56–61.

[14] Benstaali, W., et al. (2013). Materials Science in Semiconductor Processing, 16(2), 231-237.

[15] Ramay, S. M, et al. (2017). Current Applied Physics, 17(8), 1038-1045.

Conclusion générale

Conclusion générale

La recherche sur les propriétés physiques des oxydes à large gap est un domaine important car ces matériaux ont un large éventail d'applications, notamment en catalyse, en électrochimie, en optique et en électronique. L'oxyde de cérium, également connu sous le nom de cérine (CeO_2), est un composé qui présente des propriétés uniques en raison de sa structure cristalline particulière et de ses propriétés d'oxydo-réduction. Le dopage est un moyen parmi d'autres qui peut modifier et adapter avec précision les propriétés de CeO_2 afin de concevoir des matériaux avec des propriétés adéquates pour des applications spécifiques.

Dans ce cadre, cette thèse se focalise sur une investigation approfondie des caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques et optiques de l'oxyde de cérium pur, de l'impact du dopage avec divers métaux de transition (Ag, Cu, Pd, Pt, Mo et W), les effets de substitution de l'argent à différentes concentrations ainsi que les effets du co-dopage de (Pd-Pt) et (Mo-W), sur ces caractéristiques. Pour accomplir cette recherche, nous avons utilisé des calculs ab initio, en particulier la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Cette méthode est une approche de calcul numérique puissante fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode est mise en œuvre à l'aide du logiciel Wien2k pour effectuer tous les calculs nécessaires.

Dans une première étape, nous avons déterminé les paramètres de réseau de l'oxyde de cérium pur en utilisant différentes approximations, notamment les approches LDA, PBE-GGA, WC-GGA et PBEsol-GGA. Les résultats obtenus sont en accord avec les études théoriques et expérimentales antérieures, ce qui a validé nos paramètres de calcul. En outre, nous avons examiné la stabilité magnétique et la structure électronique de l'oxyde de cérium pur, ce matériau est un semi-conducteur à bande interdite indirecte et non magnétiques.

Ensuite, nous avons examiné les effets du dopage de CeO_2 avec différents métaux de transition, tels qu'Ag (argent), Cu (cuivre), Pd (palladium), Pt (platine), Mo (molybdène) et W (tungstène). À une concentration de dopant de 25%, nous avons observé des variations dans les propriétés magnétiques, les métaux Ag, Cu, Pd et Pt ont entraîné des états non magnétiques, ce qui signifie que les matériaux résultant ne sont pas magnétiques. En revanche, les métaux Mo et W ont provoqué des états ferromagnétiques, ce qui signifie que les matériaux sont magnétiques. À une concentration de dopant de 12.5%, l'état ferromagnétique est devenu prédominant pour tous les dopants. En plus des variations dans les propriétés magnétiques, des changements significatifs dans les propriétés électroniques du

matériau dopé. Cela comprend des modifications dans les bandes interdites (l'écart d'énergie entre les niveaux d'énergie permis), les niveaux d'énergie et les densités d'états électroniques.

Dans la deuxième partie de l'étude portant sur les composés $Ce_{1-x}Ag_xO_2$, où x représente les concentrations de dopant d'argent (3.125%, 6.25% et 12.5%), les résultats obtenus montrent que $Ce_{1-x}Ag_xO_2$ présente une réponse semi-conductrice, caractérisée par une bande interdite indirecte à toutes les concentrations étudiées. De plus, nous avons identifié l'existence de niveau d'énergie d'impureté isolé situé au sommet de la bande de valence pour le canal de spin down. Les propriétés optiques sont améliorées dans la plage visible du spectre lumineux.

Enfin, l'étude du co-dopage de CeO_2 avec (Pd-Pt) et (Mo-W) a révélé la formation de matériaux avec une variété de propriétés magnétiques. Le co-dopage avec (Pd-Pt) a conduit à la création d'un matériau métallique avec des propriétés magnétiques, tandis que le co-dopage avec (Mo-W) a engendré un matériau semi-conducteur avec des propriétés magnétiques. En ce qui concerne les propriétés optiques, le système (Mo, W) / CeO_2 s'est distingué par une amélioration de l'absorbance optique.

Cette étude ab-initio a fourni des informations cruciales sur les modifications des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et optiques du CeO_2 dopé avec des métaux de transition. Ces résultats prometteurs ouvrent la voie à de nouvelles applications potentielles dans divers domaines technologiques, notamment la spintronique, les dispositifs optoélectroniques et la catalyse. Ces matériaux dopés peuvent être utilisés comme catalyseurs pour accélérer les réactions chimiques, dans la fabrication de dispositifs électroniques avancés et dans le développement de dispositifs magnétiques.

Nous espérons que des travaux futurs permettront de caractériser davantage les propriétés élastiques, thermoélectriques et thermodynamiques de ces matériaux.